

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS  
INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



*Trabajo Fin de Grado*

**MODELOS DE LIBERACIÓN E INTERACCIÓN  
DE LOS PROTECTORES SOLARES CON EL  
MEDIO MARINO**

**(Release and interaction models of sunscreen  
components to the marine environment)**

Para acceder al Título de

**GRADUADO EN INGENIERÍA EN  
TECNOLOGÍAS INDUSTRIALES**

Autor: Alberto Saiz Fernandez

Septiembre - 2021



## Resumen

En el presente Trabajo Fin de Grado, se analiza el impacto ambiental en el medio marino producido por el creciente aumento de la actividad turística y con ello, del uso de los protectores solares. En primer lugar, se estudia el protector solar haciendo hincapié en el proceso de diseño y fabricación de las formulaciones utilizadas que dependen tanto de las características solicitadas por el consumidor como de la legislación existente, también comentada en el documento, elaborada por las distintas entidades reguladoras de los países.

Además, se analizan hasta qué punto son respetuosos con el medio ambiente los novedosos productos eco-friendly y el uso de la lignina, como sustituto de los filtros UV sintéticos.

Se realiza un análisis del modelado del comportamiento de los componentes de los protectores solares en el medio acuático de los principales trabajos científicos publicados en este campo en los últimos 25 años. Se realizan fichas de cada publicación que recogen las principales características de los experimentos realizados, del análisis y modelado de resultados y de las principales conclusiones obtenidas. Una vez revisada la bibliografía se describen y analizan los diferentes modelos matemáticos de liberación de compuestos químicos al medio y los modelos de interacción con organismos vivos que permiten explicar los efectos adversos de estos compuestos químicos en la vida marina.

La exhaustiva revisión bibliográfica no ha proporcionado ningún trabajo en el que se modele el efecto de la adición de protector solar al medio marino a organismos vivos marinos. En el presente TFG se realiza un modelado de la cinética de bioacumulación de Zn, a partir de los resultados de experimentos con almejas *Ruditapes philippinarum* expuestas a un protector solar comercial con contenido en Zn.

## **Abstract**

In this Final Degree Project, the environmental impact on the marine environment produced by the growing increase in tourist activity and with it, the use of sunscreens is analyzed. First, sunscreen is studied emphasizing the design and manufacturing process of the formulations used that depend both on the characteristics requested by the consumer and on the existing legislation, also commented on the document, prepared by the different regulatory entities of the countries.

In addition, the extent to which the innovative eco-friendly products and the use of lignin, as a substitute for synthetic UV filters, are respectful of the environment.

Likewise, a process of documentation of the main published scientific works in this field in the last 25 years is carried out, performing sheets of each publication that collect the main characteristics of the experiments, the analysis and modeling of results and the main conclusions obtained. Once the literature has been reviewed, different mathematical models of release of chemical compounds to the environment and the models of interaction with living organisms that allow to explain the adverse effects of these chemical compounds on marine life are described and analyzed.

After conducting an exhaustive literature review and not finding any work in which the bioaccumulation of compounds is studied, directly exposing marine living organisms to sunscreen concentrations, a modeling of the bioaccumulation kinetics of Zn is carried out, based on the results of experiments with *Ruditapes philippinarum* clams exposed to a commercial sunscreen with Zn content.



## **Índice**

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Protectores solares: Función, evolución y mercado .....	3
1.2. Legislación relacionada con el uso y fabricación del protector solar .....	9
1.2.1. Regulaciones propuestas: FDA y UE .....	9
1.2.2. Primeras prohibiciones .....	14
1.3. Diseño y fabricación del protector solar .....	16
1.3.1. Factor de protección (SPF) .....	17
1.3.2. Selección del tipo de filtro .....	18
1.3.2.1. Radiación UV .....	19
1.3.2.2. Filtros orgánicos: UVA y UVB .....	21
1.3.2.3. Filtros inorgánicos .....	25
1.3.3. Proceso de fabricación .....	26
1.4. Alternativas al uso de filtros convencionales .....	28
2. OBJETIVOS.....	36
3. ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTOS DE LOS COMPONENTES DE LOS PROTECTORES SOLARES EN EL MEDIO ACUÁTICO .....	37
3.1. Medio acuático .....	37
3.1.1. Aspectos globales.....	41
3.1.2. Condiciones de operación.....	43
3.1.3. Modelado matemático y resultado de los modelos .....	45
3.1.4. Conclusiones .....	67
3.2. Organismos en el medio acuático .....	68
3.2.1. Aspectos globales y condiciones de operación .....	70
3.2.2. Modelado matemático y resultados del modelo .....	74
3.2.3. Conclusiones .....	80
4. MODELADO DE LA BIOCONCENTRACIÓN DE Zn EN ALMEJAS DE LA ESPECIE RUDITAPES PHILIPPINARUM EN PRESENCIA DE UN PROTECTOR SOLAR COMERCIAL.....	81
4.1. Experimentación y condiciones de operación .....	81
4.2. Resultados y discusión .....	82
5. CONCLUSIONES.....	87

6. BIBLIOGRAFÍA.....	88
7. ANEXOS .....	96
7.1. Tipos de filtros UV, formulaciones moleculares y estructurales.....	96
7.2. Fichas modelo de recogida de información de liberación de especies químicas desde las cremas solares al medio circundante.....	106
7.3. Fichas modelo de recogida de información de liberación de especies químicas desde las cremas solares a organismos acuáticos .....	175

# 1. INTRODUCCIÓN

La creciente concienciación por la higiene y el cuidado personal ha aumentado a lo largo de los últimos 5 años marcando crecimientos históricos en los productos utilizados en este ámbito llegando a generar un nuevo tipo de industria. Entre ellos se encuentran productos como los cosméticos, fragancias, elementos de higiene personal y aquellos productos destinados al cuidado de la piel.

Específicamente, los productos referentes al cuidado de la piel engloban un gran número de tipos de productos. Algunos de ellos son; exfoliantes, tratamientos faciales a base de minerales, serums, aceites o cremas solares. En los últimos años se ha puesto en tela de juicio el efecto de algunos los componentes que se utilizan en la elaboración de estos productos una vez son liberados en el medio.

En la actualidad, existe un aumento significativo de la presencia de contaminantes emergentes en el medio marino. Entre los muchos químicos y contaminantes emergentes que ingresan al mar y causan efectos ecológicos adversos se encuentran los protectores solares. El aumento del turismo asociado al sol y la costa hace que aumente la presencia de estos productos en el medio marino y con ello la preocupación por los potenciales peligros para la ecología marina provocados por los filtros químicos UV, tanto orgánicos como inorgánicos, presentes en los filtros solares (Rodríguez-Romero et al., 2019; Sánchez-Quiles & Tovar-Sánchez, 2015). Tras conocer estos efectos adversos sobre la vida y los ecosistemas marinos, algunos de los componentes utilizados en estos productos se han llegado a prohibir en algunos países, mayoritariamente costeros y de interés turístico.

Con un mercado que ronda los 150.000 millones de euros en 2020 (Coronado, 2017) y que se espera que alcance los 180.000 millones en 2024 (estimación previa a la Pandemia Covid-19), hace que la preocupación por los efectos adversos se mire con lupa.

Este documento se centra en el estudio del efecto de los protectores solares, recogiendo los principales estudios realizados a lo largo de la última década sobre el impacto en el medio. Tras conocer las principales características del producto y cuáles son los componentes que lo forman, se estudia cómo es el comportamiento de algunos componentes una vez son liberados en el medio. Se hace especial hincapié en el análisis de aquellos trabajos que modelan la liberación de componentes desde los protectores solares al medio marino,

incluyendo organismos acuáticos. Esto es de especial interés dado que el modelado de la liberación y comportamiento en el medio permite predecir los niveles alcanzados y el comportamiento de los compuestos químicos objeto de estudio y por tanto permite predecir potenciales impactos negativos en el medio acuático.

Los modelos estudiados en la literatura abarcan desde el comportamiento de las partículas liberadas en el agua (Modelos hidrodinámicos y cinéticos), hasta el efecto que tienen sobre la biota marina (Modelos de cinéticos de bioacumulación) y que provocan la bioacumulación de ciertos elementos o compuestos en los tejidos de los organismos.

Este tipo de estudios hacen que la industria de los productos de cuidado personal, especialmente la de los protectores solares evolucione continuamente y busque nuevas alternativas ecológicas al uso de formulaciones tradicionales mediante aplicación de tácticas de I+D+i.

## 1.1. Protectores solares: Función, evolución y mercado

### Función y utilidad

Los protectores solares son productos cosméticos pertenecientes al grupo de productos que engloba el cuidado de la piel. Su principal función es la de proteger de la energía solar que recibe la piel humana en forma de radiación ultravioleta. Esta protección abarca desde las quemaduras producidas por una exposición a corto plazo hasta un posible cáncer de piel, originado por una larga exposición en el tiempo (años).

Estos productos que han ido evolucionando con el tiempo se han convertido en productos multifuncionales. A parte de la protección contra la radiación ultravioleta (UV), también son capaces de prevenir el envejecimiento de la piel debido al carácter hidratante que poseen (FDA, 2019).

Existen diversos métodos de aplicación según la textura que presenten:

- |            |                  |
|------------|------------------|
| - Cremas   | - Stick          |
| - Lociones | - Aerosol        |
| - Gel      | - Bálsamo labial |

Todos ellos se aplican directamente sobre la piel cubriendo por completo las zonas que van a estar expuestas al sol. Algunos protectores pueden ser resistentes al agua, pero se recomienda aplicar de nuevo cada 2 horas de exposición.

El uso del protector solar no se limita a las zonas costeras, es de uso necesario en aquellas zonas en las que la exposición sea alta y la incidencia de radiación UV sea alta, ya que este factor varía según la altitud, hora o geolocalización. Como se describirá posteriormente, la radiación UV se divide en tres grupos de radiación según la longitud de onda de esta: UVA (315-399 nm) no absorbida por la capa de ozono; UVB (280-314 nm) parcialmente absorbida por la capa de ozono; UVC (100-279 nm) totalmente absorbida por la capa de ozono y la baja atmósfera.

### Origen y evolución del protector solar

No es posible determinar con exactitud quien o cuando se inventó el protector solar. Se sabe que las primeras civilizaciones recurrían al uso de productos naturales con el fin de evitar las

quemaduras del sol. Este tipo de productos provenían de distintas fuentes. Algunos eran de origen vegetal como el aceite de oliva, o extractos de la planta del arroz, jazmín o altramuz. Otros eran de origen animal, que aprovechaban la grasa y excrementos de los animales.

De lo que sí que existe constancia es de quien comercializó el primer protector solar. Fue en 1928 cuando Hausser y Valhe crearon el primer protector solar que se comercializó. Unos años más tarde, en 1932 cuando Blake Milton, un químico de Adelaida en el sur de Australia, tras 10 años de investigación desarrolló un protector solar y ya en 1936 fue el fundador de L’Oreal, el químico Eugene Schueller quien introdujo en el mercado un protector solar que se convertiría en el primer producto en fabricarse a nivel industrial (SOLBARI, 2021).

Estos primeros protectores solares que se comercializaron eran muy distintos a los que hay hoy en el mercado. Eran productos muy grasos y pegajosos, además de no tener resistencia al agua. Por otro lado, proporcionaban muy poca protección, tan solo la parte del espectro correspondiente a la radiación UVB, relacionada con las quemaduras y el cáncer de piel.

Fue durante la segunda mitad del siglo XX cuando surgió un creciente interés sobre el bronceado entre los consumidores y se empezaron a desarrollar unos productos que abarcasen una mayor amplitud del espectro solar, cuyo valor se reflejaba mediante el factor de protección solar (SPF). El factor de protección solar se define como la medida la energía solar (radiación UV) que se requiere para producir quemaduras solares en la piel protegida (es decir, una vez aplicado el protector solar) en relación con la cantidad de energía solar requerida para producir quemaduras solares en la piel desprotegida. A medida que aumenta el valor de SPF, aumenta la protección contra las quemaduras solares.

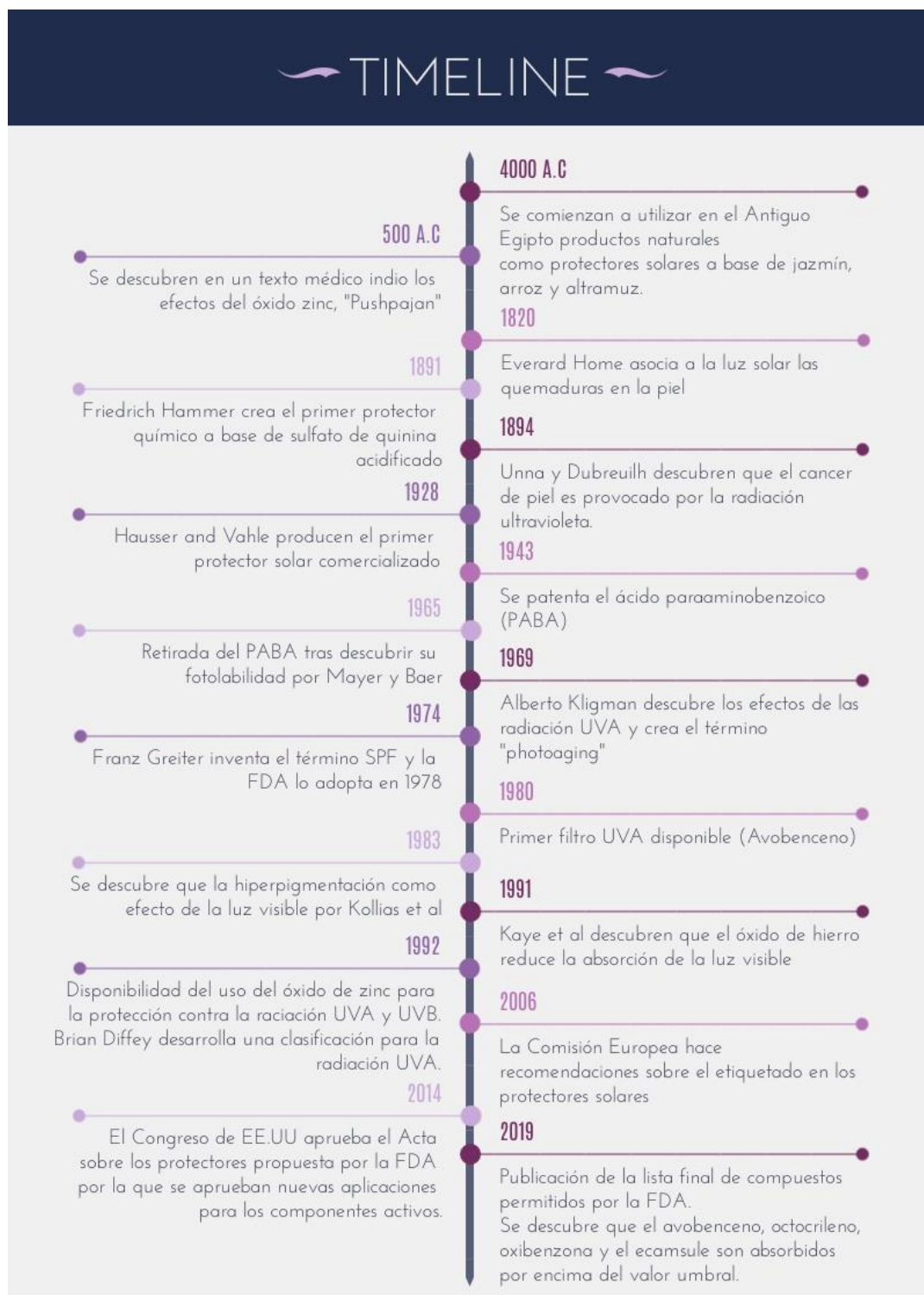
En la actualidad, pese a que se ha conseguido cubrir todo el espectro, se siguen buscando nuevos productos que sustituyan a aquellos que contengan componentes perjudiciales para el medio ambiente, mediante el uso de ingredientes naturales. Estos nuevos productos también buscan incluir nuevos beneficios como una mejor resistencia al agua o mayor duración de la protección.

Entrando en detalle en cada uno de los bloques anteriores, se puede destacar una serie de hitos o momentos que marcan la evolución de los protectores solares y las características de producto que se pretenden lograr en un futuro próximo (Fig. 1).



**Fig. 1. Evolución en el tiempo de las propiedades protectoras del protector solar**

En la línea temporal mostrada en la Figura 2, se observa algunos de los principales avances que forman parte de la evolución del protector solar y de las distintas fases que han ido sucediendo desde su primera utilización. Algunos de ellos comprenden desde las primeras civilizaciones hasta la actualidad (Ma & Yoo, 2021).



**Fig. 2. Línea temporal con los principales avances en el desarrollo del protector solar.**

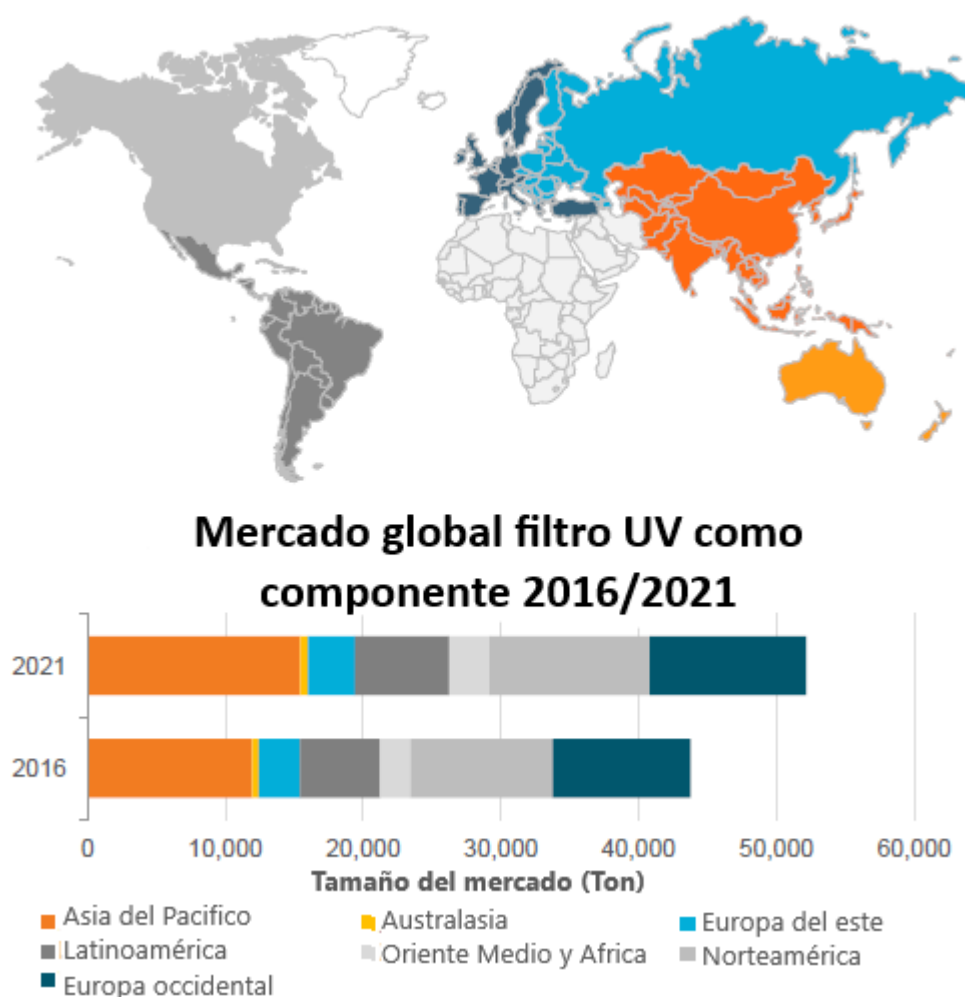
### **Mercado del protector solar**

Cada vez son más los productos cosméticos que cuentan con filtros solares entre sus componentes. Según el estudio realizado por Coronado, 2017 sobre el mercado de los filtros



solares se puede distinguir dos vertientes principales, la del mercado de los filtros solares como componente de diversos productos cosméticos y de aquellos utilizados exclusivamente en la formulación del protector solar. Este estudio fue realizado en julio de 2017 por lo que las proyecciones de mercado realizadas para 2021 se han visto afectadas por la Pandemia del Covid-19 (EL CEO, 2020).

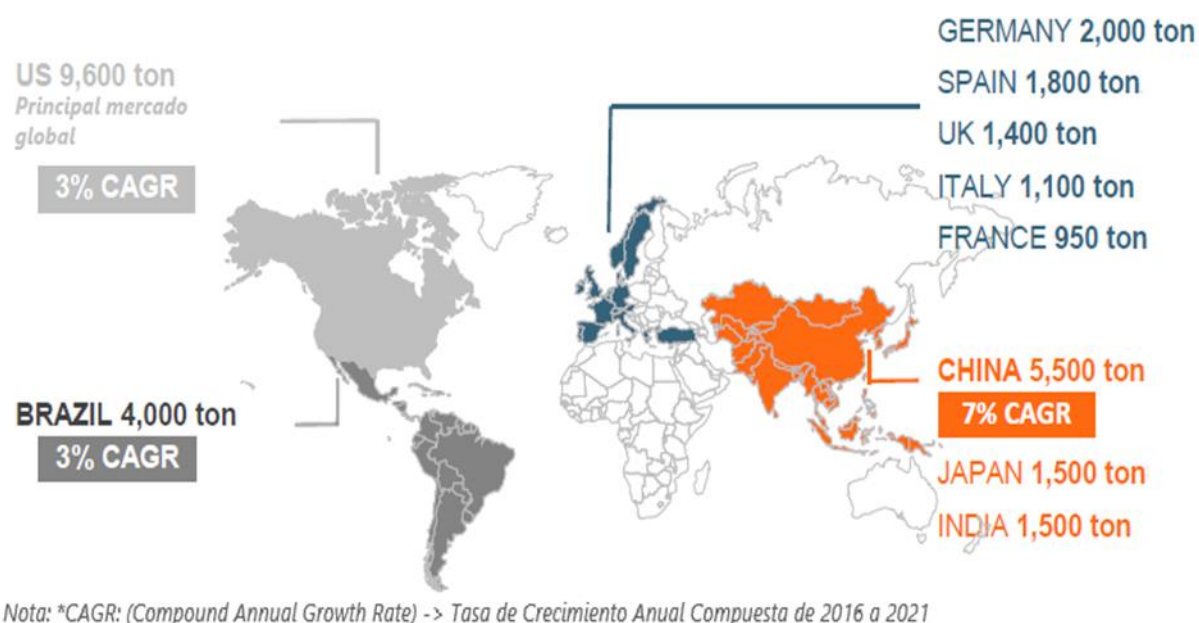
La Figura 3 representa la distribución y el tamaño del mercado global agrupado en las principales regiones geográficas de los filtros UV como componente en productos cosméticos. Se puede observar que en 2016 se alcanzaron las 44.000 toneladas de estos componentes en productos cosméticos con una tasa de crecimiento anual compuesta del 4% para 2021.



**Fig. 3. Mercado del protector solar como componente por región**

Como se puede observar en la Figura 3, el mayor mercado para este tipo de compuestos se encuentra en Asia con un valor de 12.000 toneladas y con un incremento previsto de la tasa de crecimiento anual de entre el 5 y 7% para 2021, siendo China el motor de este crecimiento.

Cabe destacar que el 70% de la demanda global de filtros UV como componente en 2016 se concentra en un pequeño grupo de países. En la Figura 4 se muestra el consumo de estos productos desglosando las regiones mostradas en la Figura 3 por país, así como la tasa de crecimiento anual esperada para el 2021.



**Fig. 4. Toneladas de filtros UV como componente en productos cosméticos por país.**

Según la Figura 4, el 70% de todo el mercado global en 2016 se concentraba en tan solo 10 países con Estados Unidos a la cabeza suponiendo el 22% total del mercado global. Debido al crecimiento demográfico, la tasa de crecimiento anual de China hace que en 2021 pase a liderar el mercado.

Pese a que la mayoría de los productos cosméticos tiene componentes protectores y, por tanto, características protectoras contra la radiación ultravioleta, la mayor parte de estos componentes se utiliza exclusivamente en las formulaciones del protector solar.

Mientras que la industria de los cosméticos alcanza las 44.000 toneladas de filtros UV utilizados en diferentes productos, el tamaño de mercado desglosado en las principales regiones geográficas de los filtros UV utilizados en el protector solar es de 27.000 toneladas de filtros UV con una tasa de crecimiento anual compuesta del 4% esperando alcanzar las 32.000 toneladas para 2021 (Figura 5).

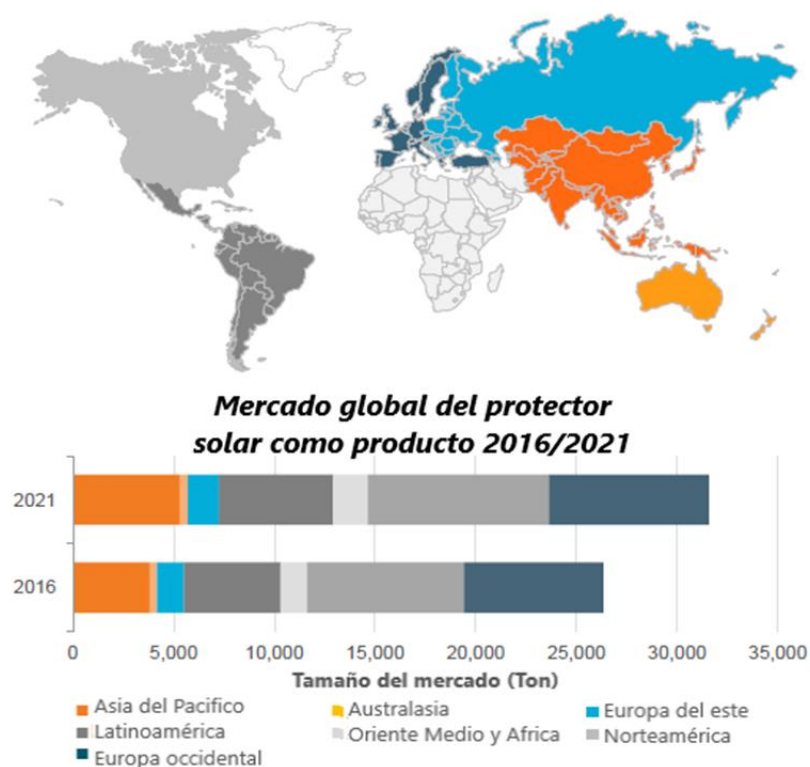


Fig. 5. Mercado del filtro UV como producto por región

En lo que se refiere al protector solar como producto en sí, la región líder del mercado ya no se trata de Asia, sino de Norteamérica con 7.000 toneladas de producto en 2016 (Fig.5).

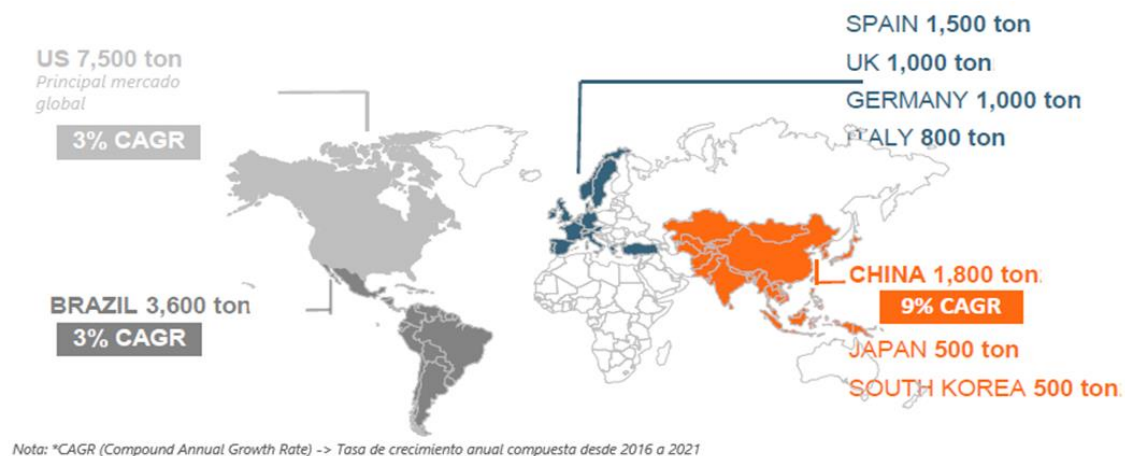


Fig. 6. Toneladas de protector solar como producto por país

La Figura 6 representa el mercado del protector solar desglosado por países. se observa que Estados Unidos también es el líder del mercado del protector solar como producto y que se corresponde con el 28% del mercado total.

## 1.2. Legislación relacionada con el uso y fabricación del protector solar

Las complejas formulaciones de los protectores solares, el uso humano y la posible transferencia al medio natural de sus componentes o de los productos de su degradación, hacen que se necesario la elaboración y aplicación de algún tipo de legislación o normativa tanto de fabricación como de uso. A lo largo de los últimos años se han ido desarrollando propuestas de ley para estos componentes, pero no todas han seguido adelante por falta de investigación suficiente que demuestre los efectos nocivos al medioambiente o por la propia presión que ejercen las farmacéuticas.

### 1.2.1. Regulaciones propuestas: FDA y UE

Existen 50 componentes orgánicos y 2 inorgánicos diferentes permitidos en la formulación de protectores solares y según el país en el que se utilizan las concentraciones máximas permitidas varían (Ahmed et al., 2008). La Tabla 1 recoge las concentraciones máximas de diferentes regulaciones aplicadas.

**Tabla 1. Concentraciones máximas permitidas de los diferentes filtros UV en diferentes países**

Filtro UV (nomenclatura INCI)	Concentración máxima (%)										
	USA	EU	Canada	Australia and NZ	China	India	Japan	Korea	South Africa	ASEAN	MERCOSUR
3-Benzylidene camphor		2			2	2			2	2	2
4-Methylbenzylidene camphor		4	6	4	4	4		5		4	4
Benzophenone-1							10		10		
Benzophenone-2							10		10		
Benzophenone-3	6	10	6	10	10	10	5	5	10	10	10
Benzophenone-4	10		6	10	5	5	10	5	5	10 <sup>(*)</sup>	10
Benzophenone-5		5	6	10	5	5	10		5	5	5
Benzophenone-6							10		10		
Benzophenone-8	3		3	3				3	3	3 <sup>(*)</sup>	3
Benzophenone-9							10		No limit		
Benzylidene camphor sulfonic acid		6		6	6	6			6	6	6
Bis-ethylhexyloxyphenol methoxyphenyl triazine		10		10	10	10		10	10	10	10
Butyl methoxydibenzoylmethane	3	5		5	5	5	10	5	5	5	5
Camphor benzalkonium methosulfate		6		6 (NZ = 8)	6	6		6	6	6	6
Cinoxate	3		3	6 (NZ = 3)			5	5	5	3	3
DEA methoxycinnamate			10						8	10	
Diethylamino hydroxy benzoyl hexyl benzoate		10			10						
Diethylhexyl butamido triazone		10			10	10		10	10	10	10
Digalloyl trioleate								5	5	5 <sup>(*)</sup>	
Diisopropyl methylcinnamate							10		10		
Dimethoxyphenyl-[1-(3,4)]-4,4-dimethyl 1,3 pentanedione*						7		7			
Disodium phenyl dibenzylimidazole tetrasulfonate		10		10	10	10		10		10	10
Drometrizole								7			
Drometrizole trisiloxane		15	15	15	15	15	15			15	15
Ethyl dihydroxypropyl PABA									5	5	
Ethylhexyl dimethoxy benzylidene dioximidazole propionate						3					
Ferulic acid*							10		10		
Glyceril octanoate dimethoxycinnamate							10		10		
Glyceril PABA								3	5	3 <sup>(*)</sup>	
Homosalate	15	10	15	15	10	10	10	10	10	10	15
Isoamyl p-methoxycinnamate		10		10	10	10	10	10	10	10	10
Isopentyl trimethoxycinnamate trisiloxane*							7.5				
Isopropyl methoxycinnamate							10		10		
Isopropyl salicylate*									4		
Menthyl anthranilate	5		5	5				5	5	5 <sup>(*)</sup>	5
Methylene bis-benzotriazolyl tetramethylbutylphenol		10		10	10	10	10			10	10
Octocrylene	10	10	12	10	10	10	10	10		10	10
Octyl dimethyl PABA	8	8	8	8	8	8	10	8	8	8	8
Octyl methoxycinnamate	7.5	10	8.5	10	10	10	20	7.5	10	10	10
Octyl salicylate	5	5	6	5	5	5	10	5	5	5	5
Octyl triazone		5		5	5	5	3	5	5	5	5
PABA	15	5	5	15	5	5	4	5		5	15
PEG-25 PABA		10		10	10	10				10	10
Pentyl dimethyl PABA*							10			5	
Phenylbenzimidazole sulfonic acid	4	8	8	4	8	8	3	4		8	8
Polyacrylamidomethyl benzylidene camphor		6			6	6				6	6
Polysilicone-15		10		10	10		10	10	10	10	10
TEA salicylate	12		12	12						12	12
Terephthalidene dicamphor sulfonic acid		10	10	10	10	10		10		10	10
Titanium dioxide	25	25	25	25	25		No limit	25		25	25
Zinc oxide	25	25		No limit (NZ = 25)	25		No limit	25		20	25

INCI: International Nomenclature of Cosmetic Ingredients; NZ: Nueva Zelanda; ASEAN (Brunei, Cambodia, Indonesia, Laos, Malasia, Myanmar, Filipinas, Singapur, Tailandia y Vietnam).

Sin embargo, de todos los compuestos orgánicos permitidos, tan solo 16 han sido estudiados en matrices ambientales (Tabla 2), por lo que las implicaciones ambientales de todos los compuestos utilizados en la formulación no pueden estimarse por completo y la legislación podría cambiar en un futuro (Sánchez-Quiles & Tovar-Sánchez, 2015).

**Tabla 2. Compuestos orgánicos en protectores solares (Adaptada de Sánchez Quiles & Tovar Sánchez, 2015).**

	Nomenclatura INCI	CAS N°	Fórmula empírica
3-BC	3-Benzylidene camphor	15087-24-8	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> O
4-MBC	4-Methylbenzylidene camphor	36861-47-9	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> O
BDM	Butyl methoxydibenzoylmethane	70356-09-1	C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>
BZ-1	Benzophenone-1	131-56-6	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>
BZ-2	Benzophenone-2	131-55-5	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>
BZ-3	Benzophenone-3	131-57-7	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>
BZ-4	Benzophenone-4	4065-45-6	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> S
BZ-8	Benzophenone-8	131-53-3	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>
HS	Homosalate	118-56-9	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>
IMC	Isoamyl p-methoxycinnamate	71617-10-2	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub>
OCR	Octocrylene	6197-30-4	C <sub>24</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>2</sub>
ODP	Octyl dimethyl PABA	21245-02-3	C <sub>17</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>2</sub>
OMC	Octyl methoxycinnamate	5466-77-3	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub>
OS	Octyl salicylate	118-60-5	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>
OT	Octyl triazone	88122-99-0	C <sub>48</sub> H <sub>66</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub>
PBS	Phenylbenzimidazole sulphonic acid	27503-81-7	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S

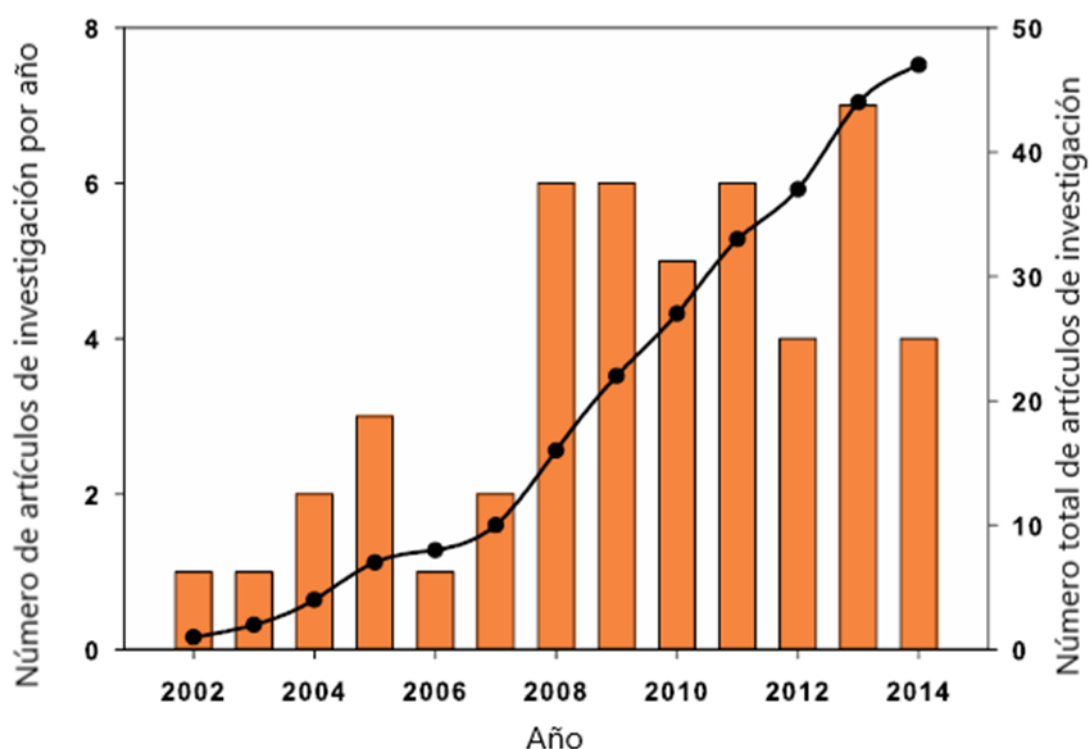
CAS N° (Identificador numérico asignado por el Chemical Abstract Service)

INCI (International Nomenclature for Cosmetic Ingredients) elaborado por el CTFA (Personal Care Products-Council) y la COLIPA (European cosmetic, toiletry and perfumery industry)

Además de las características ambientales, en todos los países en los que se comercializan los protectores solares existen una serie de requisitos y normas que deben cumplir. Antes de que se comenzasen a ver los cambios que se daban en el medio marino tras la liberación y dispersión de los compuestos los factores que definían si el producto era permitido eran;

- Factor de Protección Solar (FPS) mínimo.
- Relación entre la protección UVA y UVB.
- Longitud de onda crítica para su uso.
- Instrucciones y precauciones sobre el uso.
- Categorías de protección.

Fue entonces cuando, con el paso de tiempo, se empezaron a observar cambios en el medio marino y comenzó un proceso de investigación y análisis más en profundidad sobre los componentes que llevaban los protectores solares. Estos estudios que recogían los análisis realizados en muestras de agua de los niveles de filtros UV orgánicos fueron aumentando a lo largo de las dos últimas décadas poniendo a España como el país con mayor número de artículos publicados en este campo en 2015 (Fig.7). El primero de ellos fue publicado en 2002 (Lambropoulos et al, 2002) y en él se realizaban análisis sobre matrices de agua de mar y de piscina.



**Fig. 7. Artículos de investigación publicados sobre concentraciones de filtros UV inorgánicos en diferentes matrices ambientales (las barras representan los artículos de investigación de cada año y los puntos son el número total de artículos publicados. (Adaptado de Sánchez-Quiles y Tovar-Sánchez 2015).**

Estos datos se limitan a los primeros 50 artículos publicados, habiendo crecido sustancialmente este número en la actualidad y repercutido en la legislación de diferentes países sobre todo en aquellos donde la actividad turística es elevada.

### FDA (Food and Drug Administration)

En septiembre de 1970, en Estados Unidos, la FDA introdujo este tipo de productos de cuidado personal en la categoría “OTC”, que se corresponde con aquellos productos para los que no se necesita prescripción médica. También establecieron las concentraciones máximas que podían alcanzar los principales componentes activos y los recogieron todos en un documento (21 CFR 352.10). Los componentes activos legislados son: Ac. para-aminobenzoico (PABA), Avobenceno, Cinoxato, Dioxibenceno, Homosalato, Antranilato de mentilo, Octocrileno, Metoxicinamato de octilo, Salicilato de octilo, Oxibenceno, Padimato O, Ac. fenilbencimidazol sulfónico, Sulisobenceno, Óxido de titanio, Salicilato de trolamina, Óxido de zinc, Ensulizol, Meradimato, Octinoxato, Octosilato. Un número importante de estos compuestos se utilizan en la formulación de protectores solares.

En noviembre de 2014 la FDA propuso una nueva clasificación de los 16 tipos de filtros UV (ECFR, 2021) que se utilizan en la producción de productos de cuidado personal y los recogió en tres grupos según el grado de seguridad y efectividad para el ser humano (Tabla 3).

**Tabla 3. Clasificación de los 16 tipos de filtros UV según FDA**

Categoría	Filtros UV
I. GRASE (Seguro y efectivo)	Filtros seguros y efectivos - Óxido de zinc - Óxido de titanio
II. Not GRASE	- Salicilato de trolamina - Ac. para-aminobenzoico
III. Datos insuficientes	- Cinoxato - Dioxibenceno - Ensulizol - Homosalato - Meradimato - Octinoxato - Octisalato - Octocrileno - Padimato O - Sulisobenceno - Oxibenceno - Avobenceno

### UE (Unión Europea)

Por su parte la UE hizo lo propio en 1976 y estableció unas concentraciones máximas permitidas para estos compuestos y demás características quedando toda la información reflejada en la Directiva Europea 76/768 (UE. 1976), que afectaba a todos los estados miembros por aquel entonces. Los diferentes filtros UV de los que existe regulación son según su configuración **International Nomenclature of Cosmetic Ingredients** (INCI) los siguientes (DATA EUROPA, 2009):

- |  |   |
|--|---|
| - PABA                                     | - Drometrizole trisiloxane                            |
| - Camphor benzalkonium methosulfate        | - DiEthylhexyl butamido triazone                      |
| - Homosalate                               | - 4-Methylbenzylidene camphor                         |
| - Benzophenone-3                           | - 3-Benzylidene camphor                               |
| - Phenylbenzimidazole sulfonic acid        | - Ethylhexyl salicylate                               |
| - Terephthalidene dicamphor sulfonic acid  | - Ethylhexyl dimethyl PABA                            |
| - Butyl methoxydibenzoyl methane           | - Benzophenone-4 (Sulisobenzene)                      |
| - Benzylidene camphor sulfonic acid        | - Methylene bis-benzotriazolyl tetramethylbutylphenol |
| - Octocrylene                              | - Disodium Phenyl Dibenzimidazole Tetrasulfonate      |
| - Polyacrylamidomethyl Benzylidene camphor | - Bis-ethylhexyloxyphenol methoxyphenyl triazine      |
| - Ethylhexyl methoxycinnamate              | - Polysilicone 15                                     |
| - PEG-25 PABA                              | - Titanium dioxide                                    |
| - Isoamyl p-Methoxycinnamate               | - Diethylamino Hydroxybenzoyl Hexyl benzoate          |
| - Ethylhexyl triazone                      |   |



### 1.2.2. Primeras prohibiciones

En los últimos años algunos países han reformado la legislación que tenían sobre estos compuestos (Fig. 8) y han optado por prohibir algunos de ellos (Colorescience, 2020). Estos países son además puntos vacacionales y se ve afectado en mayor medida el turismo por lo que los efectos adversos del uso de algunos filtros UV son más agresivos.



**Fig. 8. Primeros países en regular el uso de ciertos compuestos en las formulaciones de los protectores solares.**

#### Estados Unidos

Fue el primer país en aprobar una prohibición para algunos filtros UV en algunos de sus territorios. El primero fue Hawái, para proteger su arrecife, pero este tipo de medidas fueron tomadas también por otros territorios del país como Key West en Florida o las Islas Vírgenes.

En mayo de 2018, Hawái se convirtió en el primer territorio de los Estados Unidos en aprobar una legislación mediante la que se prohibían la distribución y venta de los protectores solares sin prescripción médica que contuviesen oxibenceno y octinoxato, dos filtros químicos de radiación ultravioleta pertenecientes al grupo de los orgánicos.

Esta nueva normativa prohibía la distribución y venta, pero no su uso. Si los propios usuarios habían adquirido los protectores solares fuera del estado estaban en su derecho de usarlos. Todo esto se refleja en el documento SB2571, 2018 y entró en vigor en el enero de 2021.

En febrero de 2019, Key West, ciudad situada en el extremo sur de Florida aprobó una ley similar a la que se aprobó el año anterior en Hawaii. Con ella, se prohibían la venta de

protectores solares que contuviesen estos dos compuestos. Estas restricciones se aplicaban dentro de los límites de estas playas. La normativa entró en vigor en enero de 2021.

Las Islas Vírgenes, caracterizadas por sus famosos arrecifes, localizadas en el Mar Caribe se convirtieron en enero de 2020 en el primer territorio en aprobar una prohibición sobre el uso de estos productos. No solo se pronunciaron en lo que respecta a venta y distribución, sino que también se prohibían su uso o posesión.

### Aruba

El Gobierno de este País situado en el Mar Caribe aprobó por unanimidad en 2019 la prohibición del oxibenceno, tras observar el efecto que tenían sobre los arrecifes de la isla. Esta nueva prohibición entró en vigor de manera efectiva en enero 2020.

### Bonaire

Esta isla, perteneciente al Mar Caribe también aprobó por unanimidad una ley en contra del uso de aquellos productos que provocasen efectos negativos sobre los arrecifes de coral. Se apoyaron en la evidencia científica y que desde 1980 habían desaparecido un 90% de los arrecifes. La normativa entró en vigor en 2021.

### Palau (Oceanía)

Se convirtió en el primer país en promulgar este tipo de prohibiciones. En 2018 aprobar una ley con la que prohibían 10 compuestos perjudiciales para el medio marino:

- |                               |                       |
|-------------------------------|-----------------------|
| - Oxibenceno                  | - Parabeno de etilo   |
| - Octinoxato                  | - Parabeno de butilo  |
| - Octocrileno                 | - Parabeno de benzilo |
| - 4-metil-bencilideno camphor | - Triclosan           |
| - Parabeno de metilo          | - Phenoxyethanol      |

### México

Pese a que no se ha aprobado una legislación referente a este tipo de compuesto, en los principales puntos vacacionales del país tan solo se venden protectores solares naturales y además se promueven estas conductas entre los visitantes. Un reciente estudio (Casas-Beltrán et al., 2021) llevado a cabo en el Caribe Mexicano, pone de manifiesto la necesidad de crear regulaciones más restrictivas sobre los protectores solares.

### 1.3. Diseño y fabricación del protector solar

Cuando el objetivo es el estudio de los distintos impactos que origina un producto sobre el medio ambiente y la salud humana, una de las herramientas utilizadas es el Análisis del Ciclo de Vida (ACV), que comprende todos los procesos realizados desde la extracción del material, producción, distribución, uso y reciclado o deshecho del producto final (Fig. 9). Estos impactos se reducen a partir de un buen diseño del producto (Safe by design), por lo que sirve de herramienta disminuyendo así las huellas de carbono, hídrica y medioambiental. Con esto se logra una sostenibilidad minimizando así el riesgo que puede generar el uso de ciertas sustancias en la fabricación de los protectores solares.

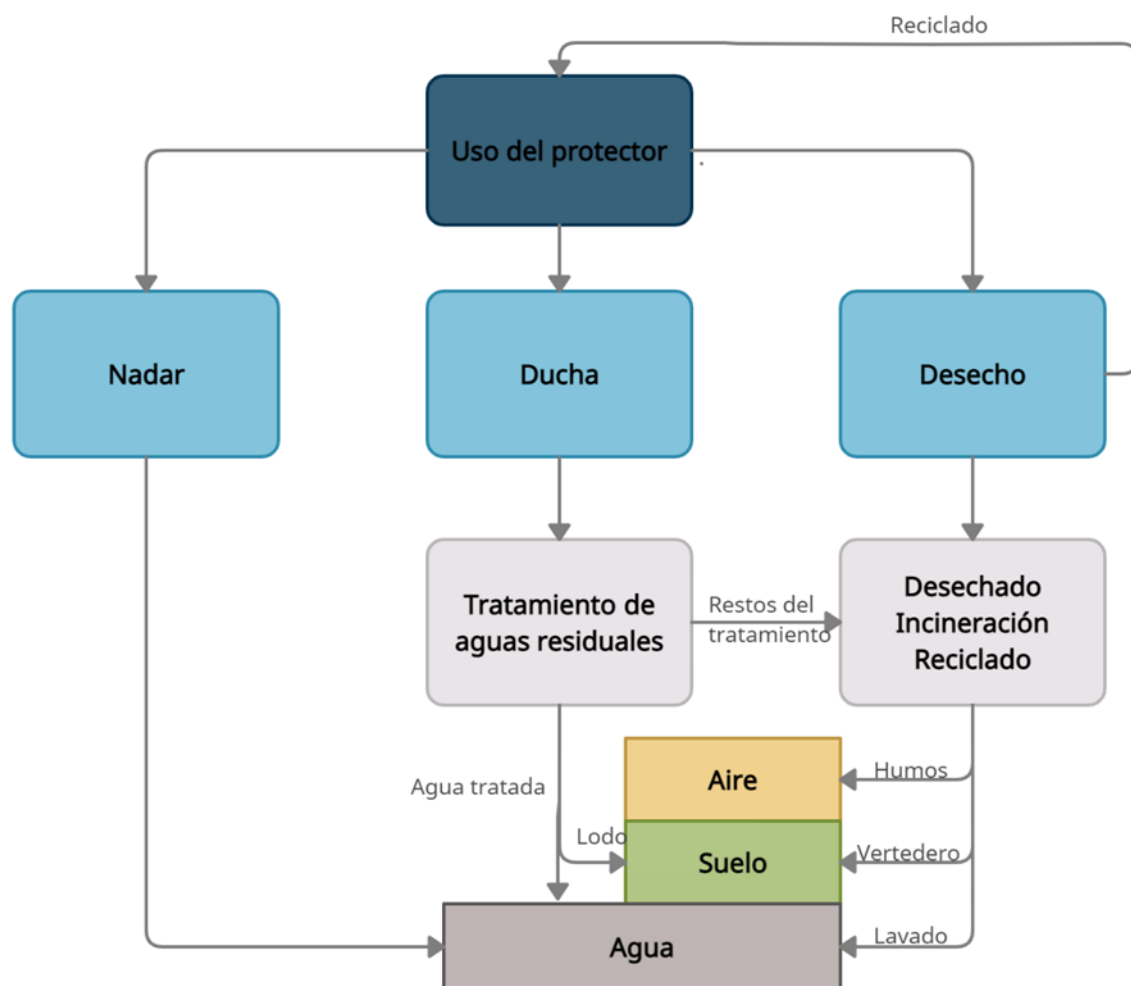


Fig. 9. Ciclo de vida del protector solar tras su uso.

### **1.3.1. Factor de protección solar (SPF)**

Existen numerosos tipos diferentes de protectores solares, por lo que se requiere algún tipo de clasificación que los diferencie. Uno de los posibles factores a observar a la hora de clasificar estos productos es el factor de protección solar, dado que estos productos se diseñan para la protección contra la radiación UV solar.

Según la FDA el factor de protección solar sirve como una herramienta de medida de la cantidad de energía solar en forma de radiación ultravioleta que es capaz de producir una quemadura tras el uso de un protector solar (FDA, 2017). Esto implica que cuanto mayor sea el factor de protección solar, mejor será la protección contra quemaduras.

Este valor no está relacionado con el tiempo de exposición, sino con la cantidad de radiación a la que se expone la piel. Esta cantidad es diferente según una serie de factores independientes de cada persona:

- Hora del día, siendo mayor la intensidad durante el mediodía.
- Localización geográfica, mayor intensidad en latitudes bajas cercanas al ecuador.
- Climatología, debido a que las nubes absorben parte de esa radiación, en un día despejado la incidencia será mayor.

Entrando en detalle en cómo afecta a cada persona, esta incidencia es diferente también según:

- Tipo de piel, siendo aquellos de piel blanca los que mayor radiación absorben, amplificándose los efectos sobre la piel.
- Cantidad de protector solar utilizado, disminuyendo así la cantidad de radiación absorbida.
- Frecuencia de utilización del protector solar, ya que la protección tras el uso del protector solar desaparece con el tiempo haciendo vulnerable al usuario, así como las actividades que esté realizando como en el caso de la natación o la actividad física de alta intensidad ya que el sudor puede eliminar el protector.

La Figura 10 es una guía de cómo se deben utilizar los protectores solares según el SPF y el tono de piel del usuario.



Fig. 10. Gráfico adaptado de la selección del SPF.

### 1.3.2. Selección del filtro UV

Existe gran variedad de posibles filtros UV a utilizar en la formulación de un protector solar. Estos se dividen en dos grandes grupos, los orgánicos (Sintéticos) y los inorgánicos (Minerales). A la hora de seleccionar el tipo de filtro, se deben tener en cuenta una serie de aspectos como el tipo de protección que proporciona, o el impacto que tiene sobre el ser humano y el medio.

Las formulaciones de cada producto son distintas, pero en todas ellas es necesario combinar varios filtros UV ya sean orgánicos o inorgánicos. Esto se debe a que las concentraciones máximas permitidas son inferiores a las que requeriría un protector para proporcionar una protección efectiva frente a la radiación UV. Además, utilizando diferentes tipos de filtros UV se logra un mayor espectro de protección (Watkins & Sallach, 2021).

### 1.3.2.1. Radiación ultravioleta

La principal finalidad del uso de un protector solar es la protección contra enfermedades producidas por la incidencia de la radiación ultravioleta (FDA, 2020).

Radiación UV: La radiación ultravioleta es un tipo de energía que el ser humano es incapaz de percibir y se mide según el espectro electromagnético (EM). Este tipo de radiación se corresponde con la franja que comprende los valores del espectro entre la radiación X y la luz visible (Fig. 11).

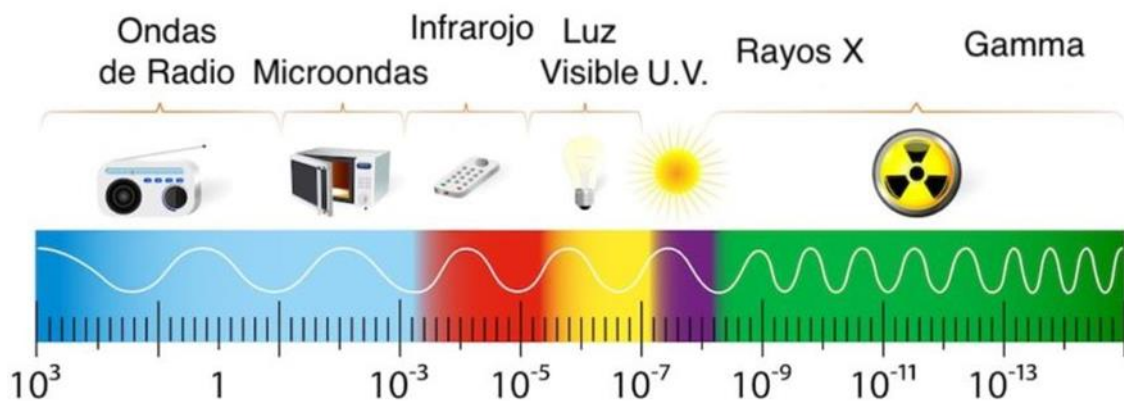


Fig. 11. Espectro electromagnético

Este tipo de radiación puede ser de tipo UVA, UVB o UVC. Las principales diferencias residen en la longitud de onda que posee la radiación. La radiación UVC es aquella que no llega a la superficie terrestre y es absorbida por la capa de ozono. Las radiaciones UVA y UVB son tipos de radiación perjudiciales para la piel. Los efectos van, desde quemaduras a corto plazo hasta una posible enfermedad grave como un cáncer, debido a una larga exposición.

La incidencia de la radiación depende de varios factores:

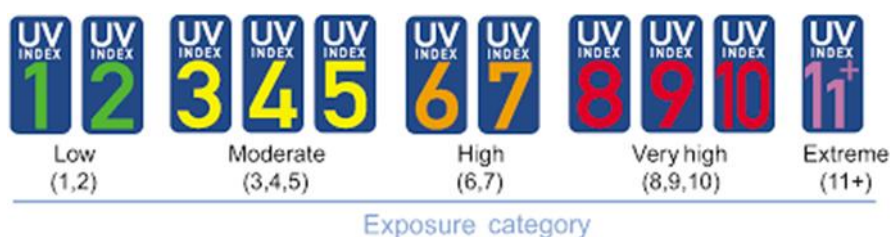
- Geografía
- Altitud
- Época del año
- Hora del día
- Condiciones climatológicas

- Reflexión

Existe una manera de clasificar la radiación según el daño que producen sobre la piel durante la exposición en el momento en el que mayor incidencia hay, que se corresponde con el mediodía (Tabla 4). La Organización Mundial de la Salud ha desarrollado un sistema de color según la escala del índice ultravioleta o UV Index (UVI) (Fig. 12).

**Tabla 4. Clasificación de las radiaciones según el daño que producen sobre la piel**

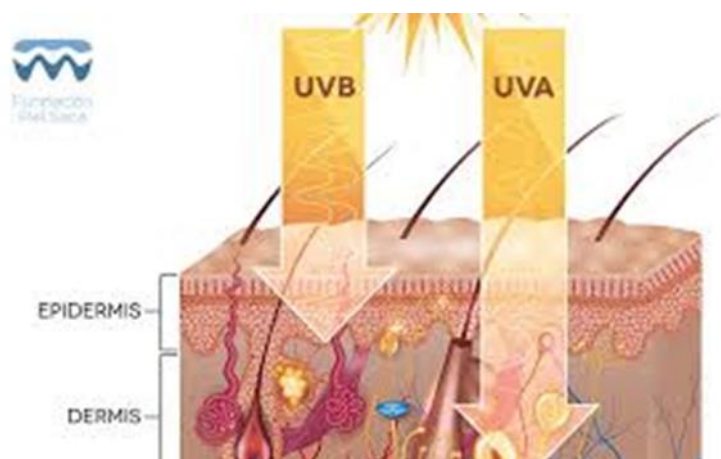
Categoría	Rango UVI	Color
Baja	0 – 2	Verde
Moderado	3 – 5	Amarillo
Alta	6 – 7	Naranja
Muy alta	8 – 10	Rojo
Extrema	11 +	Morado



**Fig. 12. Clasificación de la exposición según intensidad**

**Radiación UVA:** Este tipo de radiación se corresponde con aquellas ondas de larga longitud (315-399 nm) y son capaces de alcanzar las capas más internas de la piel (Dermis) (Fig. 13).

**Radiación UVB:** Estas ondas son de longitud menor (280-314 nm) que las de tipo A y tan solo son capaces de alcanzar las capas más externas de la piel (Epidermis) (Fig. 13).



**Fig. 13. Incidencia de la radiación en la piel según tipo**

### 1.3.2.1. Filtros orgánicos: UVA y UVB

#### Filtros UVA

Dentro de este tipo de filtros se encuentran las Benzofenonas. La formulación empírica y estructural de cada compuesto se encuentra en el Anexo 7.1.

Las benzofenonas 1, 2, 3 y 4 son cetonas aromáticas. Los protectores solares que contienen estos componentes no alcanzan un alto valor de SPF ya que la protección que proporcionan no es buena para radiación UVB y se considera efectiva frente a radiación UVA de onda corta. Además, proporcionan buena fotoestabilidad al protector debida a formación de fuertes enlaces de hidrógeno intramoleculares entre el átomo de oxígeno del carbonilo y el átomo de hidrógeno del grupo ortohidroxilo.

Las benzofenonas 4, 5 y 9 cuentan además con átomos de azufre y sodio en su formulación. Al tratarse de compuestos aromáticos son muy perjudiciales para el medio ambiente y no son solubles en agua.

Otros filtros UVA son Ecamsule, Avobenzona y Meradimato. El ecamsule es un tipo de filtro UVA derivado del alcanfor que cuenta con átomos de azufre en su composición. Su nombre comercial es el Mexoryl. Posee una buena fotoestabilidad lo que reduce el daño en la piel durante la exposición, y su uso es seguro ya que no es absorbido por la piel. Al tratarse de un ácido es necesario neutralizarlo antes de usarse como componente del protector solar. Este proceso se realiza mediante la adición de trietanolamina que regula el pH en busca de la neutralidad.

La avobenzona es uno de los principales filtros UVA más comúnmente utilizados en la fabricación de los protectores solares. Debido a su fotoinestabilidad se produce una fotodegradación del compuesto provocando productos radicales (Fig. 14) lo que genera una serie de inconvenientes para la salud humana (efectos endocrinos disruptivos).

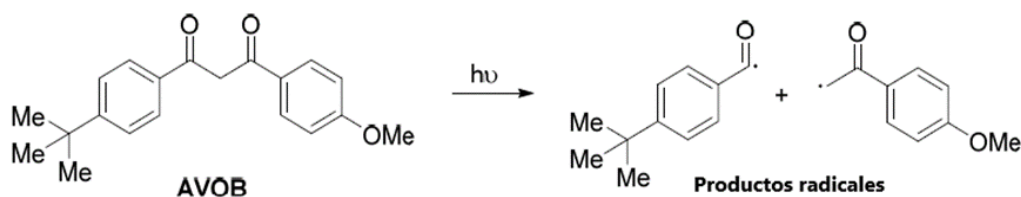


Fig. 14. Productos radicales formados en la fotodegradación de la avobenzona



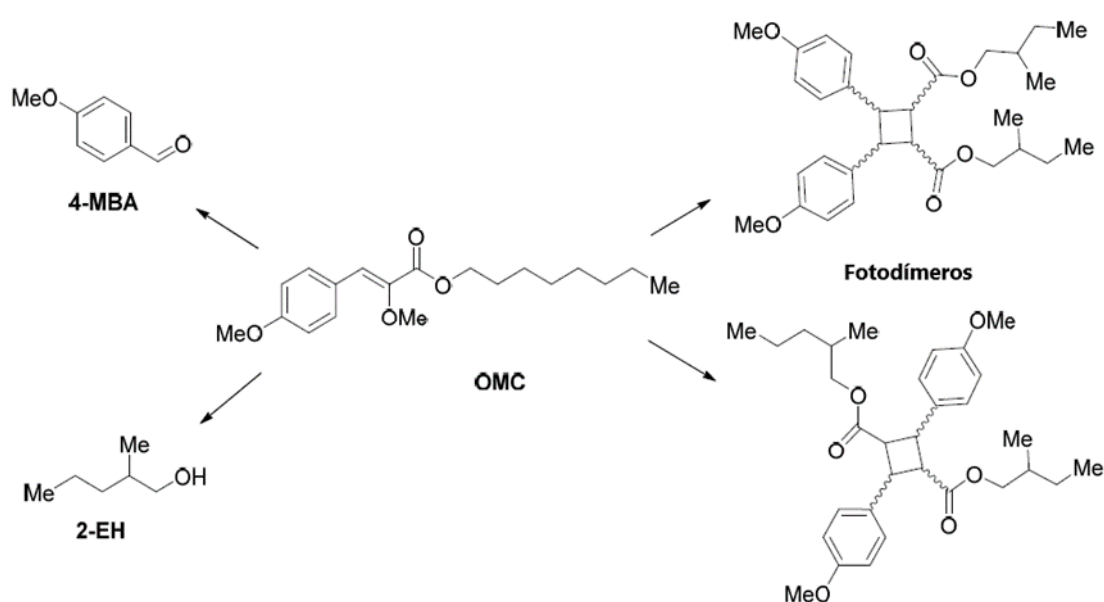
El meradimato es uno de los 17 compuestos aprobados por la FDA para la utilización en la formulación de los protectores solares. La concentración permitida no debe ser superior al 5% y en su composición se encuentran átomos de nitrógeno.

### Filtros UVB

Un grupo importante de filtros UVB son los cinamatos: Cinoxato, DEA-Metoxicinamato, Cinamato de metilo de diisopropilo, Octinoxato, Metoxicinamato de etilo, Amiloxato.

Los cinamatos son un grupo de filtros protectores de la radiación UVB que poseen altos coeficientes de absorción solar y se encuentran en el 90% de los protectores solares que hay en el mercado. Estos compuestos son derivados del ácido cinámico

El octinoxato conocido también por metoxicinamato de octilo (OCM) es el más utilizado en la formulación de los protectores solares. Uno de sus principales inconvenientes es su inestabilidad en la exposición al sol (Fig. 15). Esto conlleva una reducción de la protección a la radiación ultravioleta, así como la formación de fotoproductos 4-metoxi benzaldehído (4-MBA) y 2-etilhexanol (2-EH).



**Fig. 15. Mecanismo de la fotodegradación del octinoxato**

Otro grupo de filtro UVB importantes son:

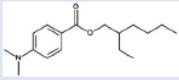
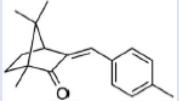
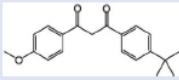
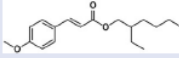
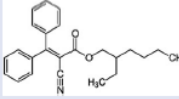
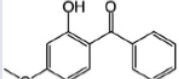
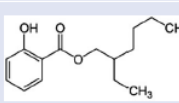
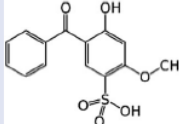
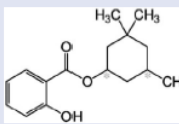
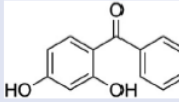
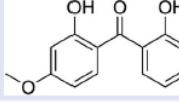
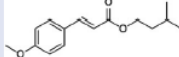
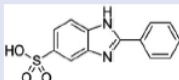
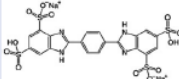
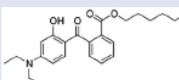
- Los Ácidos p-aminobenzoicos (PABAs): Padimate A, Roxadimato, Padimato O, Anesthesin, Lisadimato, PABA

- Los Salicilatos: Salicilato de dipropilenglicol, Salicilato de etilenglicol, Salicilato de octilo, Homosalato, Salicilato de isopropilbenceno, Salicilato de metilo, Salicilato de fenilo y Salicilato TEA.
- Derivados del alcanfor: Alcanfor de 3-bencilideno, Mexoryl SL y Alcanfor de 4-metilbencilideno
- Otros: Octocrileno, Ensulizol y Ácido urocánico

La formulación empírica y estructural de cada compuesto se encuentra en el Anexo 7.1.

Una vez citados todos los diferentes tipos de filtros orgánicos, la Tabla 5 recoge las principales características como CAS Nº, formulas molecular y estructural, peso molecular y pKa, de aquellos filtros más comúnmente utilizados en la formulación de los distintos protectores solares.

**Tabla 5. Compuestos comúnmente utilizados en la formulación química del protector solar. Tabla adaptada de Watkins & Sallach, 2021**

Abreviación	Compuesto	CAS no.	Fórmula molecular	Peso molecular (g/mol)	pK <sub>a</sub>	Estructura
OD-PABA	2-Ethylhexyl 4-(dimethylamino) benzoate	21245-02-3	C <sub>17</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>2</sub>	277.40	2.9	
4-MBC	4-Methylbenzylidene camphor	36861-47-9	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> O	254.37	–	
BMDBM	Avobenzene	70356-09-1	C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>	310.39	9.74 <sup>a</sup>	
OMC	Octinoxate	5466-77-3	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub>	290.41	–	
OC	Octocrylene	6197-30-4	C <sub>24</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>2</sub>	361.48	–	
BP-3	Oxybenzone	131-57-7	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	228.24	7.1	
EHS	2-Ethylhexyl salicylate	118-60-5	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>	250.34	8.13 <sup>a</sup>	
BP-4	Sulisobenzene	4065-45-6	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> S	308.31	pK <sub>a</sub> 1 = –2.4 pK <sub>a</sub> 2 = 7.6	
HMS	Homosalate	118-56-9	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>	262.35	8.09 <sup>a</sup>	
BP-1	2,4-Dihydroxybenzo-phenone	92092-63-2	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	214.22	pK <sub>a</sub> 1 = 7.1 pK <sub>a</sub> 2 = 8.0	
BP-8	Dioxybenzone	131-53-3	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	244.24	6.78	
IMC	Isoamyl 4-methoxycinnamate	71617-10-2	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub>	248.32	–	
PMDSA	Ensulizole	27503-81-7	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	274.30	–0.87 <sup>a</sup>	
DPDT	Bisdisulizole disodium	180898-37-7	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> ·O <sub>12</sub> S <sub>4</sub>	676.58	–0.27 <sup>a</sup>	
DHHB	Diethylamino hydroxybenzoyl hexyl benzoate	302776-68-7	C <sub>24</sub> H <sub>31</sub> NO <sub>4</sub>	397.51	7.29 <sup>a</sup>	

### **1.3.2.2. Filtros inorgánicos**

Los filtros inorgánicos utilizados en la formulación de protectores solares son el dióxido de titanio y el óxido de cinc.

#### Fotopasivación

En los filtros inorgánicos, dióxido de titanio y óxido de zinc, es posible activar de manera eficiente la absorción de las longitudes de onda de la radiación UV mediante la excitación de los electrones en la capa más externa.

En este proceso, una vez desaparece la excitación, cuando los electrones recuperan su estabilidad, se originan especies reactivas de oxígeno (ROS). Según Herrera Melian et al, 2000, estas reacciones fotoinducidas, concretamente, para el dióxido de titanio son muy útiles en algunos procesos ambientales como es el tratamiento de aguas residuales (Proceso AOP).

En este caso, se dice que el compuesto posee esta característica, denominada fotocatalítica, y para los protectores solares se debe eliminar con el fin de prevenir cualquier tipo de estrés oxidativo en la piel o que el propio producto pierda sus características protectoras.

Es por eso por lo que en la elaboración de productos cosméticos se utiliza el dióxido de titanio en forma de anatasa y se debe realizar un proceso de fotopasivación para que sea autorizado su uso. Según el Comité Científico de Seguridad del Consumidor Europeo (SCCS), se establece la concentración de este compuesto en estado puro en el producto final (no debe ser superior al 10%) para que la fotopasivación sea eficiente.

De manera general, esta fotopasivación se logra mediante la precipitación de una capa mineral inerte sobre la superficie de la nanopartícula de  $\text{TiO}_2$ . Los minerales más utilizados en la fotopasivación de este tipo de nanopartículas son el hidróxido de aluminio y la sílice.

Otra manera de aumentar la fotoestabilidad de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  consiste en “dopar” la partícula con metales como el vanadio, manganeso, hierro o cromo. Estos metales ocupan parte de la estructura reticular de las partículas aportando al protector solar ciertas ventajas adicionales como una mayor absorción de radiación UVA, una reducción en la generación de radicales libres, así como el aumento en la eliminación de estos (Wakefield et al., 2004).

### Dispersión en la formulación

En el proceso de la formulación, son muchos los factores que afectan directamente al rendimiento del producto como protector solar. Uno de ellos es la dispersión de las nanopartículas minerales ya que afecta directamente en la absorción de radiación UV en todo su espectro.

La capacidad de poder manipular el tamaño de las nanopartículas logrando a su vez una estabilidad en la dispersión hace posible que se reduzcan a un tamaño muy por debajo de la longitud de onda visible maximizando de este modo la dispersión y cubriendo todo posible paso a la radiación.

Si se logra esta reducción de tamaño, se hace posible reducir las altas concentraciones de nanopartículas minerales para lograr la misma funcionalidad y con ello la protección buscada en el diseño. Esta reducción también implica un menor impacto ambiental pues la carga de metal es reducida.

#### **1.3.3. Proceso de fabricación**

El protector solar, es un producto que se puede encuadrar dentro de la industria química fina y farmacéutica. La tarea más importante en el proceso de fabricación es lograr la formulación deseada a partir de ingredientes sintéticos y naturales logrando que se cumplan todas las características y requisitos para la aprobación del producto por las distintas administraciones. Entre las pruebas realizadas con el producto se mide el SPF, la tolerancia al agua o el tiempo de protección.

Las formulaciones de cada producto son distintas, pero en todas ellas es necesario combinar varios filtros UV ya sean orgánicos o inorgánicos. Esto se debe a que las concentraciones máximas permitidas son inferiores a lo que requeriría un protector para proporcionar una protección efectiva frente a la radiación UV. Además, utilizando diferentes tipos de filtros UV se logra un mayor espectro de protección (Watkins & Sallach, 2021).

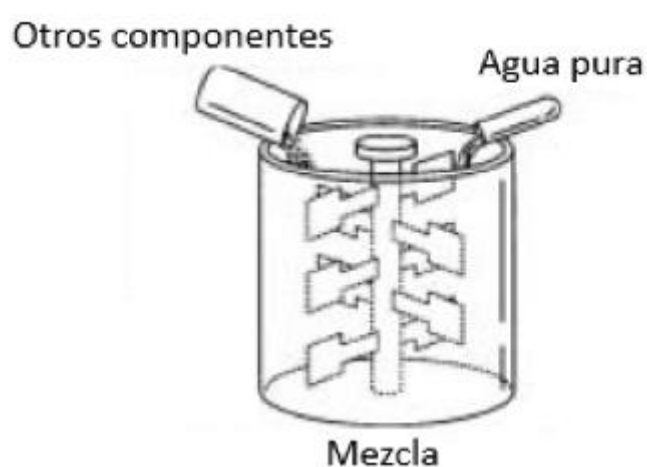
Como en todo proceso de fabricación, se empieza con las materias primas, las diferentes combinaciones de los componentes están orientados a la búsqueda de un SPF específico o a

las necesidades de un grupo de consumidores concreto como en el caso de los deportistas que busquen un producto que sea resistente al sudor (MADE HOW, 2021).

En cuanto a los filtros sintéticos, que se corresponden con los filtros UV orgánicos los más frecuentes son la avobenzona, benzofenona y oxibenzona, además de los diferentes derivados del PABA y otros filtros de amplio espectro. Por otro lado, se utilizan compuestos inorgánicos como el dióxido de titanio o óxido de zinc que otorgan un amplio espectro de protección.

El uso de antioxidantes como la vitamina E y C o los aceites vegetales son frecuentes para ralentizar la oxidación de los aceites y retrasar el deterioro del protector. Otros componentes cada vez más utilizados en los protectores actuales son aditivos humectantes como el aloe y la manzanilla.

El proceso de fabricación es lograr una mezcla homogénea de todos los compuestos con agua ultrapura. Se trata de un proceso batch (Fig. 16) en el que se introducen las cantidades exactas para obtener una cantidad de producto concreta.



**Fig. 16. Proceso de fabricación (batch). Se introduce una cantidad total de materia prima para obtener un producto final transcurrido un determinado tiempo.**

Una vez obtenido el producto final, es introducido en los recipientes a través de una línea totalmente automatizada para luego ser embalado y distribuido.

#### 1.4. Alternativas al uso de filtros convencionales

El aumento de los estudios realizados sobre el impacto de los protectores solares en el medio ambiente y la creciente degradación de los ecosistemas marinos han promovido una mayor concienciación en la búsqueda de un protector solar ecológico cuyos componentes sean respetuosos con el medio ambiente.

##### Productos eco-friendly

Son muchos los productos que afirman ser eco-friendly en las campañas publicitarias, pero cuando se observa la etiqueta en la que se describe la composición aparecen en ella algunos de los compuestos descritos previamente, concluyendo que son contaminantes potenciales para el medio.

Uno de los productos (NATURITAS, 2021 A) en los que se observa esto es el spray solar (SPF 30) cara y cuerpo Alga Maris de Laboratoires de Biarritz (Fig. 17) con un precio no superior a los 15€. Como novedad, utiliza un extracto del Alga Gorria (*Gelidium Sesquipedale*), un tipo de alga roja que se encuentra en la costa vasca y es capaz de neutralizar los radicales libres protegiendo las células de la piel.



Fig. 17. Etiqueta con las características del spray solar Alga Maris

Se trata de un producto que cuenta con el certificado ecológico (Fig. 17), ya que aseguran en la etiqueta que el 100% de los componentes son naturales, pero se pueden observar discrepancias en la misma etiqueta.

Observando la composición descrita en la etiqueta se pueden destacar los componentes más importantes dejando de lado todos los aditivos extras utilizados en la composición con otros fines como la textura o aplicación del protector solar:

- Alga Gorria: potente antioxidante, previene el envejecimiento de la piel mediante la neutralización de los radicales libres de manera efectiva y protege la piel.
- Aceite de coco Bio: calma, hidrata y protege la piel.
- Aceite de girasol: regenerante.
- Filtros UV 100% minerales: óxido de zinc y dióxido de titanio.

Pese a que se ha descrito el producto como eco-friendly y que cuenta con el certificado de producto ecológico es su composición se utilizan filtros UV minerales que al liberarse en el medio, contamina el agua, lo que afecta negativamente a los organismos acuáticos provocando la bioacumulación de metales en los tejidos de los mismos.

Por otro lado, de acuerdo con la legislación existente en el uso de los filtros UV, las regulaciones para los filtros orgánicos, debido a su mayor impacto, es más restrictiva que para el uso de filtro minerales; por ello el uso de exclusivamente filtros minerales podría considerarse “eco” en comparación con los orgánicos.

A medida que aumenta el precio del producto, aumentan también los beneficios tanto a nivel de protección contra la radiación y del medio ambiente. Otro de los productos observados en el mercado (NATURITAS, 2021 B), con un precio que ronda los 25€ se acerca bastante a lo que se puede entender como producto ecológico.

Se trata de un protector solar en formato de crema Eco (SPF 30) de Anthyllis (Fig. 18), el cual protege contra la radiación UVA y UVB y que además cuenta con un certificado ecológico al no utilizar ningún tipo de filtro UV de carácter orgánico en su composición limitándose al uso de componentes naturales, en este caso como componente principal el coco caprylate que se trata de un aceite de coco emulsionado.



Sin embargo, en la etiqueta del producto se observa que también utiliza filtros UV de carácter mineral como son el dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) y el óxido de zinc (ZnO). El aumento en el precio del producto conlleva la eliminación de ciertos componentes utilizados en la composición que son perjudiciales para el medio ambiente como los parabenos, siliconas u otros tipos de conservantes.



**Fig. 18. Etiqueta con las características de la crema solar de Anthyllis**

En la etiqueta del producto se observa que este producto ha sido sometido a las pruebas más avanzadas de eco-compatibilidad con el ecosistema marino obteniendo unos niveles satisfactorios de compatibilidad en el medio marino.

Observando ambos productos y valorando sus componentes se puede concluir que lo que les aporta el carácter ecológico es la eliminación de los filtros orgánicos de la composición. Por otro lado, se puede observar que la “pureza ecológica” del producto reside en el precio, ya que cuanto más pague el consumidor, menor será la cantidad de componentes nocivos para el medioambiente.

#### Utilización de la lignina como filtro UV en la composición del protector solar

La lignina se trata de un polímero polifenólico que se encuentra en las paredes celulares de las plantas de carácter hidrofóbico que favorece la distribución longitudinal del agua a lo largo de la planta. Es el polifenol más abundante de la tierra y el segundo biopolímero por detrás de la celulosa y se obtiene de los residuos de la industria papelera y la biorrefinería.

Este componente se caracteriza por una serie de propiedades físicas y químicas beneficiosas a nivel nano escalar como pueden ser su carácter antioxidante o su alta protección contra la radiación UV. En Piccinino et al., 2021 se estudian el uso de las nanopartículas de lignina para aplicaciones cosméticas haciendo hincapié en las formulaciones de protectores solares.

La utilización de las nanopartículas de lignina como filtro UV y antioxidante es promovida tanto por las crecientes restricciones en el uso de los filtros UV convencionales (orgánicos y minerales) así como la concienciación con el medio ambiente por parte de los consumidores. El desarrollo de estas nuevas formulaciones basadas en el uso de fuentes renovables es de gran interés debido al desarrollo de la economía circular y la química verde también conocida como química sostenible.

La eficacia del uso de la lignina como sustituto de los compuestos convencionales depende de su origen y composición tanto a nivel estructural como dimensional. En la Tabla 6 se muestran las principales funciones de la lignina y los compuestos que sustituyen en las formulaciones.

Tabla. 6. Aplicaciones cosméticas de la lignina y compuestos de la formulación original que sustituyen

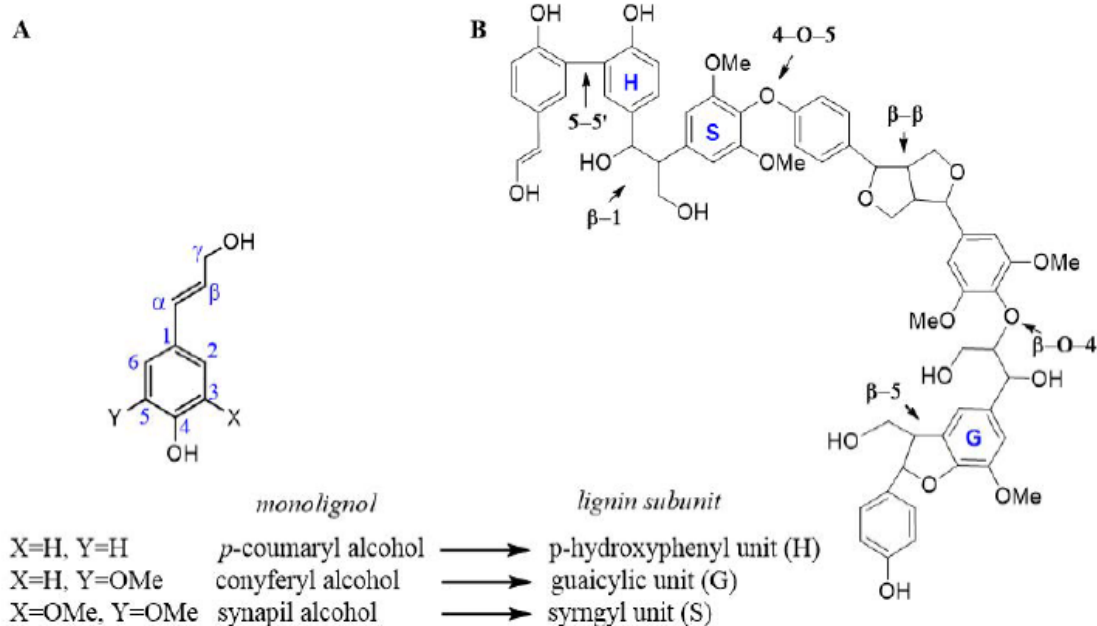
Propiedades	Compuestos derivados del petróleo sustituidos
Antioxidante	BTH, BHA
Potenciador UV	Acrilatos/ polímero cruzado de acrilato de alquilo c10-30
Agente antimicrobiano	Fenoxietanol, hidroxibenzoatos y triclosán
Agente quelante	EDTA, THPE
Emulsionante y estabilizador	Sales de acrilamidas

**BTH: Hidroxitolueno butilado**    EDTA: Ácido etilendiaminotetraacético  
**BTA: Hidroxianisol butilado**    THPE: Tetrahidroxipropiletildiamina

Este polímero se biosintetiza mediante procesos oxidativos que envuelven a tres monómeros distintos (Monolignoles) denominados; para-hidroxifenilo (H), siringilo (S) y guaicil (G) cuya principal diferencia reside en el grado de metoxilación del anillo aromático y en proporciones distintas según las especies vegetales consideradas (Tabla 7). La estructura química de estos componentes se refleja en la Figura 19.

Tabla 7. Clasificación porcentual de los diferentes tipos y fuentes de lignina

Tipo	Hierba (%)	Madera blanda (%)	Madera dura (%)
H	5-35	<5	0-8
G	35-80	>95	25-50
S	20-55	0	45-75



**Fig. 19. Estructura química de los principales componentes de la lignina. A) Monolignoles; B) Representación de las interunidades de la lignina.**

Durante la exposición a la radiación ultravioleta las especies radicales toman parte en procesos degenerativos que incluyen el envejecimiento. Es por eso que el carácter antioxidante de la lignina adquiere gran importancia, siendo capaz de eliminar especies de radicales reactivos además de inhibir la peroxidación lípida y la degradación oxidativa de los otros compuestos.

En lo que respecta a la protección UV, la lignina muestra un amplio rango de absorción de la radiación UV (283nm) gracias a la presencia de distintos cromóforos y grupos auxocrómicos los cuales son grupos de átomos que no tienen electrones enlazados. Una de las estrategias utilizadas para la formulación de un producto ecológico es utilizar las nanopartículas de lignina en forma de coloides como película protectora de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  inhibiendo así todos los efectos negativos producidos en la fotodegradación al liberarse las especies reactivas.

Siendo las funciones protectora y antioxidante las más destacadas en la formulación de los protectores solares, las otras características mencionadas como las propiedades antimicrobianas o la capacidad estabilizadora de las emulsiones son características que adquieren mayor importancia en otro tipo de cosméticos que contienen también filtros UV en sus formulaciones.

Se puede concluir entonces que la aplicación de la lignina en la formulación de los protectores solares en el futuro va a depender en gran medida de dos factores principales. El primero de ellos relacionado con la disponibilidad de tecnologías para la producción y mejora de las NPs de lignina, para lo cual se están desarrollando diversas nanotecnologías que produzcan las NPs de lignina con una dimensión y carga superficial concreta que las hará adecuadas para la formulación de los protectores solares. La principal ventaja de estos nuevos componentes activos reside en su alta biocompatibilidad y completa biodegradabilidad en conjunto con las características ya mencionadas previamente. La gran variedad y cantidad de recurso recuperado de la producción de papel y biorrefinerías hacen posible la compatibilidad con el resto de los componentes de la formulación, proporcionando la misma protección contra la radiación UVA y UVB y, por tanto, reduciendo de esta manera el uso de filtros UV orgánicos o

minerales. El segundo factor determinante es la existencia de un mercado estable en el tiempo lo que por el momento es viable debido a los bajos precios de producción de este nuevo componente activo.

## 2. OBJETIVOS

El presente Trabajo Fin de Grado tiene varios objetivos. De manera global tiene como objetivo principal el análisis de los modelos de liberación e interacción de los componentes de los protectores solares con el medio marino diferenciando dos bloques de estudio.

Un primer bloque de ellos engloba las publicaciones científicas de distintos autores que estudian el impacto de los protectores solares el medio marino sin tener en cuenta la presencia de organismos. Un segundo bloque estudia el efecto de los protectores solares en los organismos del medio a través de los modelos cinéticos de bioacumulación. En ambos casos, este tipo de modelos son propuestos por distintos autores y publicados a lo largo de los últimos 25 años.

Otro de los objetivos es presentar el primer modelo realizado sobre la bioacumulación de Zn en almejas *Ruditapes philippinarum* al ser expuestas a diversas concentraciones de protector solar comercial.

Como parte del proceso de documentación se logran varios objetivos secundarios. Entre ellos están conocer la legislación existente que regula la fabricación y uso de los protectores solares, establecer la importancia del diseño y proceso de fabricación de las formulaciones del protector solar con los diferentes tipos de filtros y rangos de protección.

### **3. ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO DE LOS COMPONENTES DE LOS PROTECTORES SOLARES EN EL MEDIO ACUÁTICO**

Cuando se utilizan los protectores solares, parte de los múltiples componentes utilizados en la formulación del protector solar pueden liberarse de su matriz al medio circundante, en especial al medio marino. Esta liberación va a depender de las características de los componentes de la crema, de las características del medio y de una serie de fenómenos físico-químicos de interacción entre ambos. Todo ello puede hacer que los componentes se mantengan inalterados en el medio o bien que cambie su especiación o incluso se transformen a otros compuestos a mayor o menor velocidad. Una vez en el medio los componentes originales o transformados pueden interactuar directa o indirectamente con el entorno y la vida marina provocando una serie de efectos adversos, qué mediante el análisis de diferentes modelos matemáticos de liberación de compuestos e interacción con organismos vivos, son posibles de explicar.

#### **3.1. Medio acuático**

El comportamiento de los compuestos liberados tras la utilización del protector solar al medio circundante se puede reflejar a partir de los modelos de liberación, transporte y/o transformación. Según el tipo de aguas en las que estos componentes entren en contacto con el medio se comportan de manera distinta. Pese a que el principal escenario se centra en la liberación en el medio marino, también se han estudiado su comportamiento en otras matrices de agua como ríos, lagos y piscinas en los que se desarrollan actividades recreativas y la actividad humana es frecuente.

Como parte de todo proyecto de investigación, y como objetivo del presente TFG, es necesario el estudio previo de los trabajos ya publicados en este campo, especialmente los que abordan el modelado de la liberación de compuestos químicos desde las cremas solares. Para el análisis pormenorizado y sistemático de los diferentes trabajos realizados a lo largo de los últimos años, se propone una ficha modelo que recoge las principales características de estos y sirva de nexo a la hora de obtener conclusiones (Tabla 8). Las fichas individuales de cada publicación se recogen en el Anexo 7.2. Adicionalmente se han considerado para la

realización de este trabajo, informes y otros trabajos relacionados que no se han incluido en las fichas, pero se han tenido en cuenta para el desarrollo del resto de apartados del presente TFG.



**Tabla 8. Ficha modelo de recogida de información sobre modelado de liberación de especies químicas desde las cremas solares al agua.**

<b>ASPECTOS GLOBALES</b>	
<b>Referencia</b>	Se recoge en la sección de Bibliografía del presente TFG (Autor et al., año).
<b>Título</b>	Título original del artículo en cuestión
<b>Objetivo</b>	Objetivo principal y objetivos secundarios del estudio.
<b>Escala del estudio</b>	En laboratorio / En campo (río, estuario, playa, mar).
<b>¿Qué modelan/ estudian?</b>	Se indican los grupos de compuestos (Metales, Nutrientes, Filtros orgánicos, Nanopartículas...) así como los elementos y/o compuestos individuales (Al, Cd, Ti, SiO <sub>2</sub> , P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ,...)
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN</b>	
<b>Agua</b>	Tipo y origen del agua utilizada (marina natural o sintética, de río, destilada). Zona de recogida del agua o de realización del experimento.
<b>Crema Solar / Compuestos añadidos</b>	Tipo de crema y características o bien los compuestos químicos añadidos para su estudio.
<b>Estimación de entrada de elementos desde la crema al medio</b>	Se indican las suposiciones (y/o medidas en campo) realizadas para determinar la posible concentración de compuestos en el medio natural: Bañistas, crema aplicada, número de baños al día.... → Concentraciones esperables y/o medidas en agua.
<b>Concentración inicial de los elementos modelados en la crema y/o en el agua y/o en la disolución preparada</b>	Se muestra la información disponible sobre la concentración de compuestos (tanto a estudiar como los no estudiados en el artículo): - Presentes en la crema solar, es decir contenido - Presentes en el agua inicialmente utilizada - Iniciales del experimento. Estas pueden ser varias dado que el artículo puede estudiar diversas concentraciones iniciales
<b>Luz UV</b>	Se indican las condiciones de luz utilizada (natural o lámpara), la longitud de onda, si se realizan experimentos sin luz.
<b>Temperatura</b>	Se indica la T de trabajo, si esta se mantiene constante o no y con que medios se mantiene constante (tipo de refrigeración).
<b>Tiempo de los experimentos</b>	Se indican los tiempos a los que se realizan análisis para determinar la cinética, así como el tiempo máximo de experimentación.
<b>Otras condiciones</b>	Tipo de agitación, otros.
<b>MODELADO MATEMATICO</b>	
<b>Tipo de modelado y mecanismos que contempla: Reacción completa, reacciones de equilibrio, disolución, adsorción, adsorción reactiva....</b>	Se indican los mecanismos que se estudian para explicar la movilidad de elementos y compuestos. Si se contemplan reacciones se indica el orden de reacción o las constantes de equilibrio. Así mismo se indican las ecuaciones matemáticas que explican estos mecanismos y el significado de los términos que contemplan dichas ecuaciones.
<b>Esquema de los procesos propuestos por el modelo</b>	Se indican de forma gráfica los mecanismos propuestos y/o estudiados. Así mismo se indican los esquemas generales y los mecanismos de reacción propuestos.
<b>RESULTADOS OBTENIDOS</b>	
<b>Resultados</b>	Se indican los principales resultados obtenidos relacionados con el modelo
<b>Grado de ajuste del modelo</b>	Se indica el grado de ajuste obtenido tanto de forma cualitativa (Bueno, aceptable,...) como de forma cuantitativa, indicando los parámetros matemáticos de ajuste mostrados en el artículo (R <sup>2</sup> , desviaciones standard...)
<b>Predicciones del modelo</b>	Se indican las concentraciones que predice el modelo, o bien el aumento de concentraciones.
<b>CONCLUSIONES</b>	
<b>Principales conclusiones globales del artículo</b>	Se indican las principales conclusiones del artículo.

Esta ficha se divide en cinco bloques diferenciados. El primero de ellos, denominado **aspectos globales** recoge la información con la que se puede identificar y clasificar el artículo de manera general; Referencia, título, objetivo, escala de estudio y ¿qué modelan/estudian? Esta información permite distinguir rápidamente los componentes estudiados y si se realiza en laboratorio o en campo.

El segundo bloque especifica las **condiciones de operación** en las que se ha llevado a cabo el estudio; Agua, Crema solar/Compuestos añadidos, estimación de entrada de elementos desde la crema al medio, concentración inicial de los elementos modelados en el experimento, la luz UV utilizada, la temperatura de trabajo, el tiempo de los experimentos y otras condiciones adicionales que pueden aportar una información extra. Esta información permite conocer, entre otras cosas, la duración de los experimentos cinéticos y las aproximaciones y suposiciones elegidas para estimar las entradas de componentes al medio. En algunos casos estos datos suponen las conclusiones de los trabajos analizados.

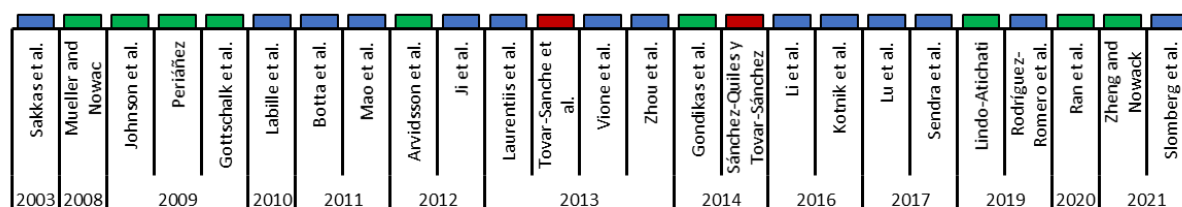
El tercer y cuarto bloque engloban la parte de **modelado** (en caso de haberla); tipo de modelado y mecanismo que proponen los autores y esquemas cinéticos y de procesos propuestos. La parte de los **resultados** muestra los resultados experimentales o de modelado obtenidos, grado de ajuste y predicciones del modelo respectivamente, todo ello desde el enfoque de modelado.

Por último, el quinto bloque recoge las principales **conclusiones** del artículo, con las cuales se puede obtener una idea clara de lo que se ha conseguido tras la realización del trabajo independientemente de que se realice modelado o meramente análisis de compuestos.

Para el estudio de la liberación de los componentes de los protectores solares se han seleccionado un total de 25 de artículos publicados entre el 2003 y el 2021 con los cuales se han elaborado las correspondientes fichas que se recogen en el Anexo 7.2. Para la selección de este grupo de artículos se ha puesto especial interés en aquellos que modelasen el comportamiento de los compuestos una vez liberados en el medio o aquellos que estudiaran cambios en concentraciones o degradación y envejecimiento de alguno de estos compuestos. No se han considerado aquellos que se tratasen de procesos de degradación de oxidación avanzada, AOPs, es decir, que no fuesen espontáneos en la naturaleza. Del análisis conjunto de dichas fichas se pueden extraer la siguiente información clasificada en diferentes epígrafes que se desarrollan a continuación.

### 3.1.1. Aspectos globales

La totalidad de los artículos seleccionados que estudian el comportamiento de los compuestos procedentes de los protectores solares han sido publicados a partir del año 2003. La Figura 20 clasifica los artículos según el año de su publicación. En ella se observa que el mayor número de publicaciones se produce entre el 2008 y 2014. En la Figura 20 también se muestra con colores aquellas publicaciones que corresponden a estudio de campo (verde), de laboratorio (azul) y de ambos (rojo). Se han considerado en este trabajo un total de 9 publicaciones de campo, 14 publicaciones de laboratorio y 2 publicaciones que realizan estudio de campo y laboratorio.



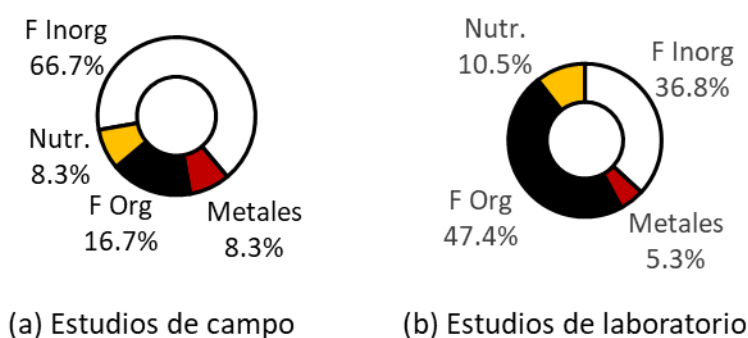
**Fig. 20. Cronología de las publicaciones analizadas en este trabajo.** ■ corresponde a estudios de campo; ■ a estudios de laboratorio y ■ a estudios de campo y laboratorio.

El objetivo de las publicaciones de campo es el estudio de la presencia o evolución de los componentes de los protectores solares al medio acuático (Gondikas et al., 2014; Rand et al., 2020), el modelado hidrodinámico de la dispersión, transporte y transformación de filtros solares y metales emitidos al medio marino (Lindo-Atichati et al., 2019; Periáñez, 2009) y la descripción de la acumulación de filtros solares en los diferentes compartimentos ambientales mediante modelo de flujos de materia y/o probabilísticos (Arvidsson et al., 2012; Gottschalk et al., 2009; Johnson et al., 2011; Nowack & Mueller, 2008).

Sánchez-Quiles & Tovar-Sánchez, 2015 y Tovar-Sánchez et al., 2013 demostraron a partir de experimentos de laboratorio y de campo que las transformaciones de las nanopartículas de los protectores solares en el agua de mar producen compuestos y especies reactivas de oxígeno (ROS), y que causa un efecto tóxico en el fitoplancton marino.

Un gran número de las publicaciones en laboratorio, realizan estudios encaminados a determinar los mecanismos de fotodegradación de los filtros orgánicos (De Laurentiis et al., 2013; Ji, Zhou, Zhang, et al., 2013; Li et al., 2016; Mao et al., 2011; Sakkas et al., 2003; Vione et al., 2013a; Zhou et al., 2013). Otro grupo de publicaciones realizan ensayos de laboratorio para estudiar la liberación, transformación y envejecimiento de los protectores solares y de sus componentes cuando son liberados al medio acuático (Botta et al., 2011; Labille et al., 2010; G. Y. Lu et al., 2017; Slomberg et al., 2021). Por último, Rodríguez-Romero et al., 2019 estudia la cinética de liberación de los metales presentes en los protectores solares y la formación de nutrientes procedentes de la fotodegradación de los componentes orgánicos que presentan en su formulación compuestos de nitrógeno y/o fósforo.

En la Figura 21 se clasifican las publicaciones en función de los componentes de los protectores solares estudiados. Se consideran cuatro grupos diferentes: Filtros orgánicos (F Org), filtros inorgánicos (F Inorg), nutrientes formados por liberación y degradación de los componentes de los protectores solares al medio acuático (Nutr.) y metales. Se observa que la mayor parte de los estudios de campo están relacionado con filtros inorgánicos (66,7%), mientras que las publicaciones que realizan estudios de laboratorio investigan tanto sobre filtros orgánicos (47, 4%) como inorgánicos (36,8%).



**Fig. 21. Clasificación de las publicaciones en función de los componentes de los protectores solares agrupándolos en cuatro grandes bloques: Filtros orgánicos (F Org), filtros inorgánicos (F Inorg), metales y nutrientes (Nutr.).**

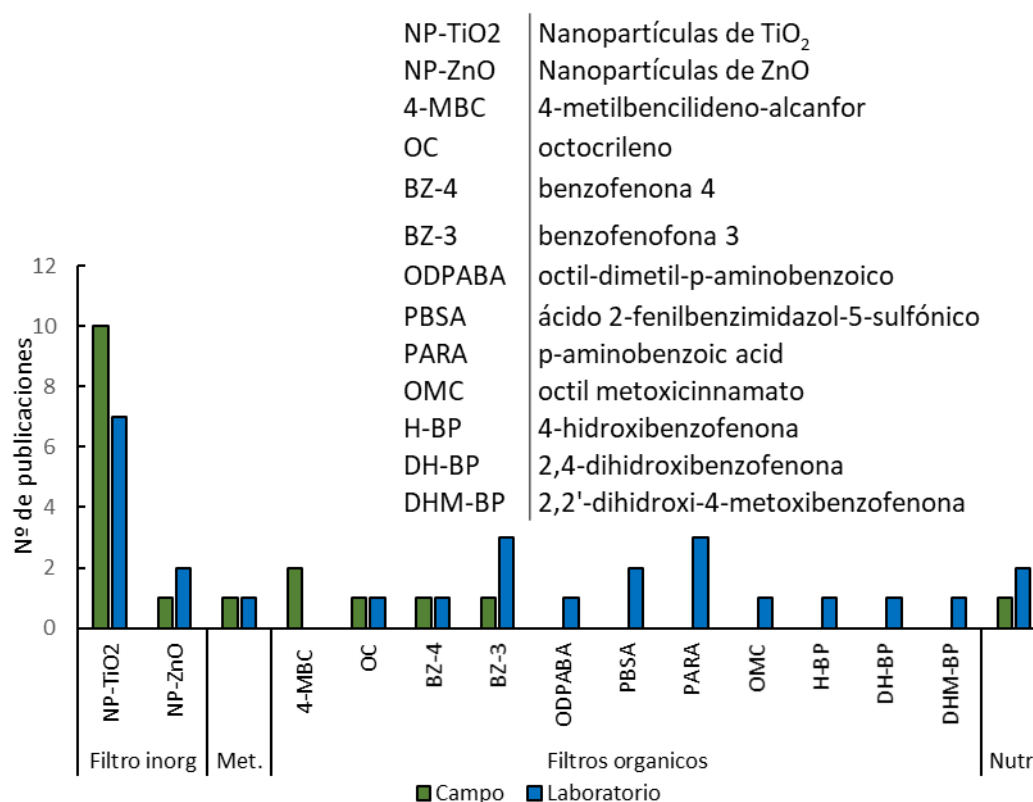
### 3.1.2. Condiciones de operación

El siguiente apartado indicado en la ficha modelo de la Tabla 8, es el de condiciones de operación. En este apartado se pretende recoger de cada publicación utiliza las variables más relevantes del trabajo experimental, como son la matriz acuosa, la crema solar o compuestos del protector solar estudiado, las concentraciones iniciales de los elementos estudiados, así como las características de luz entre otras (ver tablas del Anexo 7.2).

Obviamente los experimentos de campo se realizan en aguas naturales: de río (Rand et al., 2020), de lago (Gondikas et al., 2014) o de mar (Lindo-Atichati et al., 2019; Periañez, 2009; Sánchez-Quiles & Tovar-Sánchez, 2014; Tovar-Sánchez et al., 2013). Sin embargo, los ensayos de laboratorio se realizan con disoluciones sintéticas. Generalmente son disoluciones preparadas en agua ultrapura a las que se las añade un filtro solar. A estas disoluciones se le añade también ácidos húmicos o sales inorgánicas para el estudio de la influencia de la materia orgánica presente en las aguas naturales y la fuerza iónica, simulando escenarios de agua de mar (De Laurentiis et al., 2013; Ji, Zhou, Ferronato, et al., 2013; Labille et al., 2010; Li et al., 2016; H. Lu et al., 2017; Mao et al., 2011; Sakkas et al., 2003; Vione et al., 2013b; Zhou et al., 2013). En algunas de estas publicaciones, se estudia también los cambios que se ocasionan en el filtro solar en otro tipo de agua. Por ejemplo, Li et al., 2016 utiliza agua de río y de mar; Ji et al., 2013 agua de río y Sakkas et al., 2003 agua de mar y de piscina.

Solo se han encontrado cuatro publicaciones que utilizan disoluciones preparadas añadiendo una cantidad de un protector solar, no solo un filtro solar (Botta et al., 2011; Rodríguez-Romero et al., 2019; Sánchez-Quiles & Tovar-Sánchez, 2014; Tovar-Sánchez et al., 2013). Botta et al., 2011 utiliza disoluciones de varios protectores solares en agua ultrapura y agua de mar artificial para estudiar el envejecimiento de los protectores solares una vez liberados a un medio acuosos. Rodríguez-Romero et al., 2019; Sánchez-Quiles & Tovar-Sánchez, 2015 y Tovar-Sánchez et al., 2013 disuelven un protector solar comercial en agua de mar para estudiar la formación de nutrientes por transformación de los componentes del protector solar y Rodríguez-Romero et al., 2019 además estudia la liberación de los metales presentes en el protector solar.

En la Figura 22 se representa el número de publicaciones en función de los componentes de los protectores solares distinguiendo entre los diferentes tipos de filtros solares estudiados, diferenciando entre los estudios de campo (en verde) y de laboratorio (en azul).



**Fig. 22. Representación de las publicaciones en función de los componentes de los protectores solares, distinguiendo entre los diferentes tipos de filtros solares y diferenciando entre los estudios de campo y de laboratorio. ■ estudios de campo; ■ estudios de laboratorio**

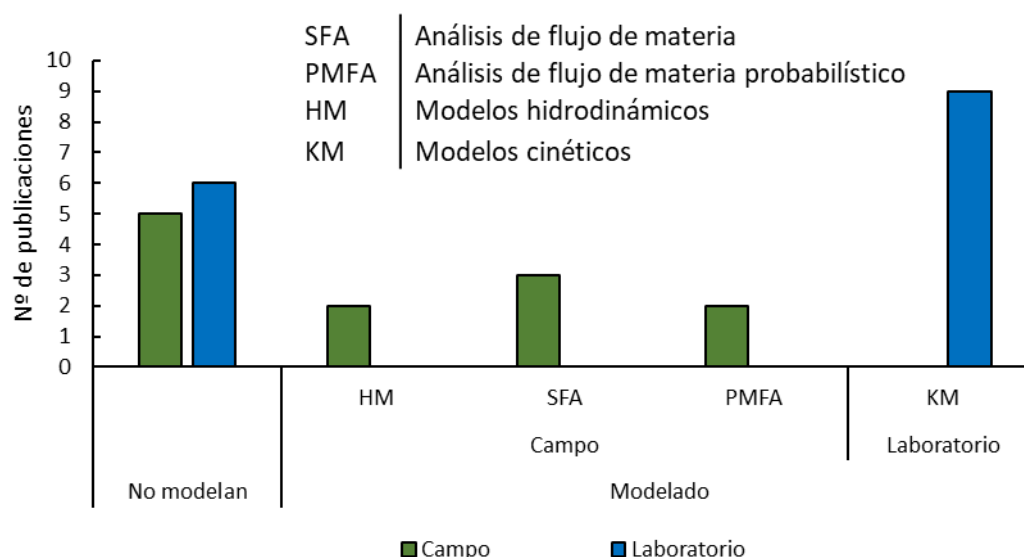
La mayor parte de las publicaciones de campo se centra en estudiar las nanopartículas, principalmente las de TiO<sub>2</sub>. Actualmente los nanomateriales se aplican en muchos productos de consumo disponibles comercialmente, como cosméticos, textiles y pinturas y, en consecuencia, y se pueden liberar en los diferentes compartimentos ambientales. Por ello, varios estudios tienen como objetivo modelar la acumulación de estas nanopartículas en el medio natural y sus posibles efectos (Arvidsson et al., 2012; Gottschalk et al., 2009; Johnson et al., 2011; Nowack & Mueller, 2008). Estos autores concluyen que, actualmente, la mayoría de las liberaciones de nano-TiO<sub>2</sub> son el resultado del uso de protectores solares (Gottschalk et al., 2013). Sin embargo, se observa que las publicaciones relacionadas con ensayos de laboratorio estudian principalmente la fotodegradación de filtros orgánicos, aunque un número importante también se centran en las transformaciones y envejecimiento de los filtros inorgánicos.

El resto de las variables de operación consideradas en la Tabla 8, como el tiempo de experimentación, depende en gran medida de los objetivos de la publicación. En general, los experimentos de laboratorio se realizan con luz artificial, simulando condiciones de luz natural u oscuridad. La temperatura en todos los casos es la ambiental, ya que se estudian, o se pretende simular, escenarios de clima templado, donde el uso de protectores solares es más común.

### 3.1.3 Modelado matemático y resultado de los modelos

En el presente TFG se han considerado aquellas publicaciones que estudian y/o modelan la liberación de los componentes de los protectores solares al medio natural, su transporte, difusión o transformación en el medio acuático y su envejecimiento en el medio ambiente.

En la Figura 23 se clasifican las publicaciones en función de los estudios/modelados realizados. Se distingue entre los estudios de campo y de laboratorio, ya que los objetivos de los estudios de campo y laboratorio son diferentes y por consiguiente también el tipo de modelo que describe el comportamiento estudiado.



**Fig. 23. Clasificación de las publicaciones por el tipo de estudio/modelo, diferenciando entre los estudios de campo y de laboratorio. ■ estudios de campo; ■ estudios de laboratorio**

En la Figura 23 se distingue entre 4 tipos diferentes de modelos matemáticos, aunque los modelos de análisis de flujo de materia (SFA) y los modelos de flujo de materia probabilísticos

(PMFA) son similares. Ambos tipos de modelos describen mediante flujos de materia la acumulación del compuesto estudiado en diferentes compartimentos, tanto productivos como ambientales. La diferencia está en cómo modelan cada compartimento. Los modelos SFA consideran cada compartimento como un mezclador, mientras que en los modelos PMFA se consideran comportamientos probabilísticos.

Los modelos hidrodinámicos (HM) se utilizan para describir el transporte, difusión y transformación de los compuestos estudiados en un medio acuático natural, generalmente en el medio marino como un golfo, una playa, una bahía o un estuario.

Para la validación de estos tres tipos de modelos (SFA, PMFA y HM) se necesitan datos experimentales medidos en campo y se surten de información procedente de otros estudios de laboratorio.

Los modelos cinéticos (KM) proponen a partir de experimentos en condiciones establecidas en el laboratorio, con el fin de describir la evolución de uno o varios compuestos en un espacio controlado. Estudian las transformaciones físicas y químicas a lo largo del tiempo. Los resultados de estos modelos alimentan de información a los planteados en los estudios de campo por lo que tienen gran importancia.

Las publicaciones de campo sin propuesta de modelo se centran principalmente en el estudio de la detección y evolución de las NP-TiO<sub>2</sub> y otras nanopartículas presentes en los protectores solares en aguas dulces. En las aguas superficiales, las partículas naturales que contienen titanio hacen que la cuantificación de la entrada de nanomateriales manufacturadas sea especialmente difícil (Gondikas et al., 2014). También es difícil determinar aquellas NP-TiO<sub>2</sub> artificiales procedentes de los protectores solares, de aquellas utilizadas en otros productos comerciales, como textiles o pinturas. Estos estudios plantean diferentes procedimientos para la detección de las NP-TiO<sub>2</sub> procedentes de los protectores solares presentes en el medio acuático natural y analizan su evolución e impacto en el medio acuático. Rand et al., 2020 analiza la presencia de NP-TiO<sub>2</sub> en tres ríos de Estados Unidos, junto con la presencia de otro filtro solar orgánico, la oxibenzona, durante una semana con una alta frecuencia de toma de muestras cada 10 min. relacionando el aumento de estos dos componentes de los protectores solares al uso recreativo de los ríos. Gondikas et al., 2014 analiza durante un año el contenido de NP-TiO<sub>2</sub> en un lago austriaco, identificando la presencia de NP-TiO<sub>2</sub> y diferenciando las procedentes de los protectores solares de aquellas NP-TiO<sub>2</sub> que provienen de otras fuentes



asociando su procedencia a la relación entre el contenido de Ti con otros metales, para distinguir las NP-TiO<sub>2</sub> de origen natural de las procedentes del protector solar; en dicho trabajo muestran que el material orgánico procedente de la formulación de las cremas solares es rápidamente eliminado de la superficie de las partículas dejando el nanomaterial expuesto al medio y a posibles reacciones de transformación especialmente en la interfase aire-agua con la luz solar debido a la acumulación en la microcapa superficial de nanopartículas de carácter hidrofóbico.

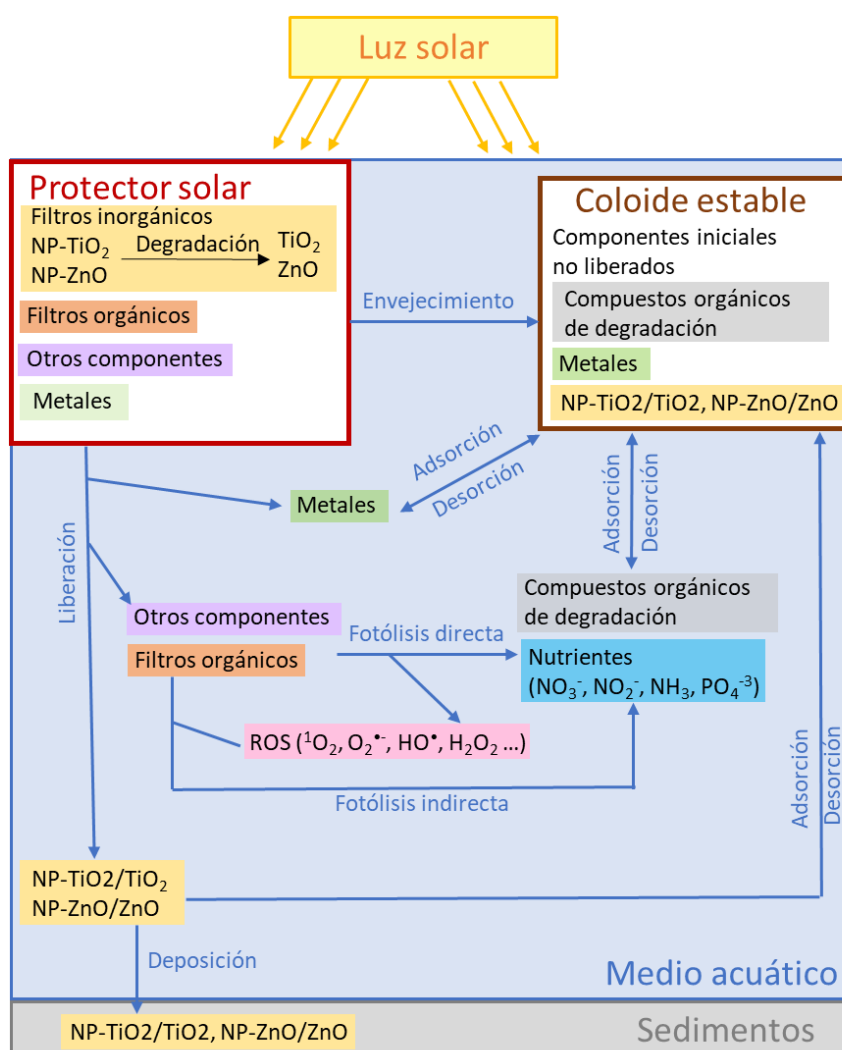
Se han encontrado dos publicaciones relacionadas con modelos hidrodinámicos. Estos artículos describen HM de filtros solares orgánicos y metales, que pueden ser componentes de los protectores solares, aunque no sea el protector solar el foco emisor. Lindo-Atichati et al., 2019 estudia la dispersión de tres filtros orgánicos (4-MBC, OC y BP-4) en un estuario con presencia de bateas de mejillones, desde su punto de emisión (plantas de tratamiento de aguas) hasta los mejillones cultivados en las bateas en ese estuario. En este estudio, se determina la bioconcentración de estos filtros orgánicos en los mejillones de los puntos receptores. Perriáñez, 2009 describe en su modelo el transporte de metales presentes en sedimentos y en material en suspensión en el Golfo de Cádiz.

Varios autores plantean modelos de SFA/PMFA para la determinación de la presencia de NP-TiO<sub>2</sub> en el medioambiente procedentes de diferentes productos comerciales y su presencia e impacto en diferentes compartimentos ambientales (Arvidsson et al., 2012; Gottschalk et al., 2009; Johnson et al., 2011; Nowack & Mueller, 2008). Entre las fuentes de NP-TiO<sub>2</sub> se consideran las procedentes de protectores solares. Johnson et al., 2011 evalúan el comportamiento destino y riesgo de las NP-TiO<sub>2</sub> en escenarios de campo del Reino Unido. Arvidsson et al., 2012 estudia los protectores solares, las pinturas y el cemento como fuentes de NP-TiO<sub>2</sub>, concluyendo que la mayoría de las liberaciones de NP-TiO<sub>2</sub> son el resultado del uso de protectores solares pese que el volumen de producción es mucho menor en este tipo de productos. Recientemente, Zheng & Nowack, 2021 plantea un modelo de flujo de material probabilístico incorporando distribuciones de tamaño de partículas y formas cristalinas para predecir el flujo de NP-TiO<sub>2</sub>, su fuente y su destino en los diferentes compartimentos ambientales.

Dos de las publicaciones consideradas plantean estudios conjuntos de campo y laboratorio. Miden concentraciones de componentes de protectores solares en campo y, mediante

ensayos de laboratorio, explican las transformaciones observadas. Tovar-Sánchez et al., 2013 realizan un estudio que combina experimentos de campo y de laboratorio encaminado a determinar la peligrosidad de los componentes de los filtros solares en el medio marino. Plantean experimentos de campo en donde se analiza la presencia de filtros solares orgánicos e inorgánicos en las aguas cercanas a tres playas de las islas Baleares. Analizan tanto su concentración en el agua de mar como en la microcapa superficial. A su vez realizan ensayos de laboratorio para determinar la cinética de liberación de nutrientes (compuestos de N, P y Si) de las cremas solares a agua de mar artificial. Sugieren que los protectores solares en las aguas costeras pueden producir efectos nocivos en el ecosistema costero, ya sea inhibiendo el crecimiento de algunas especies de fitoplancton marino o agregando micronutrientes esenciales que pueden estimular el crecimiento de otras. Sánchez-Quiles & Tovar-Sánchez, 2014 demostraron a partir de experimentos de laboratorio y de campo que las nanopartículas de los protectores solares producen  $H_2O_2$  en el agua de mar y que causa un efecto tóxico en el fitoplancton marino. Este trabajo estudia la concentración y distribución in situ de Ti y  $H_2O_2$  en la columna de agua de una playa densamente concurrida de la isla de Mallorca (España) durante un día de verano.

En la Figura 24 se muestra un esquema de las diferentes transformaciones que se han estudiado y modelado relacionadas con la liberación de los componentes de un protector solar en el medio acuático a escala de laboratorio.

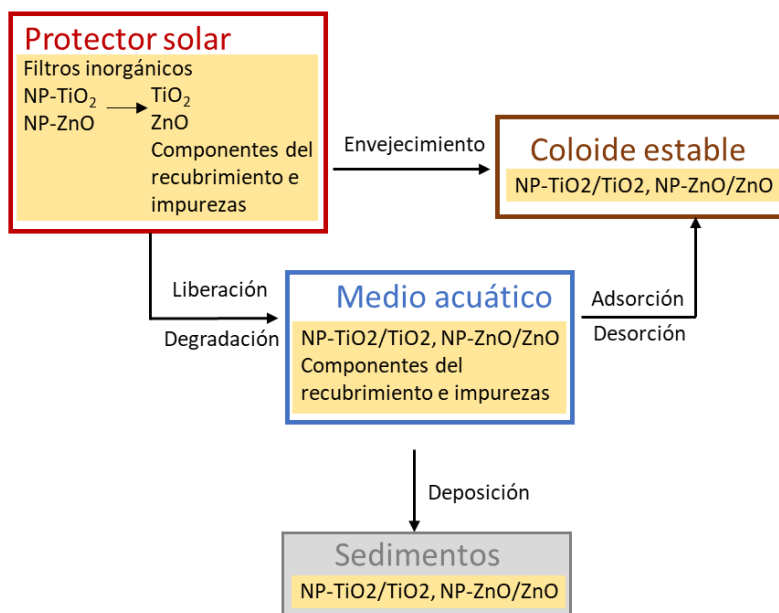


**Fig 24. Esquema general de las transformaciones de los protectores solares en el medioambiente.**

### Degradación de las NP- TiO<sub>2</sub> y el envejecimiento de la crema

Algunos de estos trabajos tienen como objetivo observar los cambios físicos ocasionados al liberarse el protector solar en un medio acuático (Fig. 25). A partir de disoluciones acuosas de NP- TiO<sub>2</sub> (Labille et al., 2010; Lu et al., 2017) o de disoluciones de protectores solares comerciales en agua (Botta et al., 2011) estudian los proceso físico-químicos relacionados con la degradación y envejecimiento de los protectores solares en el medio acuático. Determinan su comportamiento en varios medios acuosos, analizando el efecto de la fuerza iónica, pH y la presencia de materia orgánica natural, entre otras variables. Los resultados obtenidos muestran que gran parte de las NP-TiO<sub>2</sub> son liberadas del protector solar, se degradan rápidamente, perdiendo su recubrimiento y, por tanto, su función protectora. La rapidez de

este proceso de envejecimiento depende del tipo de NP-TiO<sub>2</sub> y de las propiedades del medio receptor.



**Fig. 25. Procesos relacionados con la degradación de las NP- TiO<sub>2</sub> y el envejecimiento de los protectores solares**

Amde et al., 2017, proporcionan en una revisión crítica el estado del arte sobre las transformaciones de Nanopartículas metálicas (MeO-NP) que pueden afectar su destino, toxicidad/biodisponibilidad y persistencia en el medio ambiente. Los principales procesos de transformación son agregación/aglomeración, adsorción, deposición, disolución, reacciones redox e interacción con macromoléculas a través de varios mecanismos, y estos procesos son fenómenos interrelacionados de NP en el medio ambiente. Los procesos se ven afectados por el comportamiento de las NP (por ejemplo, tamaño, morfología, carga superficial) y las condiciones del medio como salinidad, pH, temperatura y la presencia de varios componentes (Materia Orgánica Natural-NOM-, proteínas, polisacáridos, radicales, tensioactivos). La biodisponibilidad de las NP de MeO en el medio ambiente depende de parámetros como la propiedad fisicoquímica de las NP (por ejemplo, tipo de NP, tamaño, fase y morfología), tipo de materiales de recubrimiento y agentes estabilizantes (si se utilizan), química del medio, modos de aplicación, ruta de exposición y los materiales de prueba considerados.

Bundschuh et al., 2018, brindan una breve descripción general sobre las fuentes y el destino de las nanopartículas (NP), sus efectos y cómo interactúan con la biota. Los NP en el medio ambiente sufren procesos como disolución, recubrimiento con materia orgánica natural, adsorción en superficies biológicas, sedimentación deposición y persistencia, así como procesos de envejecimiento como transformación química (por ejemplo, sulfuración), agregación (homo y hetero) y desagregación. Factores como el recubrimiento superficial de NP, fuerza iónica, pH y valencia, tipo y concentración de materia orgánica natural y tipo de cationes, entre otros, tienen un gran impacto en el destino de NP. Los estudios sobre la toxicidad en dafnias mostrando que el envejecimiento de  $\text{TiO}_2$ -NP en presencia de materia orgánica disolver durante períodos de tiempo más largos de 6 días redujeron sustancialmente los efectos inducidos por NP ya que los aglomerados de NP excedieron el rango de tamaño retenido por el aparato de filtrado de las dafnias. La interacción entre estos procesos y el transporte de NP determina el destino y, en última instancia, el potencial ecotoxicológico de las nanopartículas como sumidero de co-contaminantes orgánicos e inorgánicos.

El trabajo de Naasz et al., 2018 utiliza el término ‘Mecanismo del caballo de Troya’ para capturar la función de portador potencial de NM para sustancias químicas que conducen a una absorción facilitada de sustancias químicas en los organismos y resultan en una mayor toxicidad; la adsorción reversible e irreversible a sustancias inorgánicas y metales en nanopartículas, el equilibrio entre NM y productos químicos, la aglomeración y la sedimentación se reportan como procesos de los NM en agua. Por otro lado, desde el punto de vista de la toxicología, se plantearon los procesos y mecanismos dominantes que determinan los efectos toxicológicos de una mezcla NM-químico, a saber, (1) tipo de interacción entre NM y químicos, (2) la internalización de NM por organismos de prueba, y (3) desorción de la sustancia química de NM al entrar en contacto con organismos.

El trabajo de revisión de Donia & Carbone, 2019, concluye que el destino y el comportamiento de las NP dependen tanto de sus propiedades físico-químicas como de las características del medio receptor; en lo que respecta a los medios acuáticos, las NP sufren aglomeración y sedimentación. La salinidad y la fuerza iónica de los medios de agua salada mostraron afectar la estabilidad y el grado de dispersión de  $\text{TiO}_2$ -NPs, al influir en la dinámica de agregación y los procesos de sedimentación.

El trabajo de revisión de Labille et al., 2020, proponen una revisión de la literatura desde el diseño y formulaciones de filtros UV nanoparticulados con un núcleo típicamente de  $\text{TiO}_2$  o  $\text{ZnO}$  recubierto con capas superficiales, hasta la liberación, destino y efecto en los diferentes compartimentos encontrados a lo largo del ciclo de vida del producto.

En un trabajo reciente, Slomberg et al., 2021, evaluaron la liberación, el destino y la transformación de dos filtros UV comerciales nanocompuestos de rutilo  $\text{TiO}_2$ , uno hidrófobo (recubierto con una capa protectora primaria de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y una capa secundaria de ácido esteárico-T-SA) y uno hidrófilo (recubierto con una capa protectora de  $\text{SiO}_2$  -T- $\text{SiO}_2$ ), en agua ultrapura y agua dulce y salada simuladas. Después de 48 h de envejecimiento acuoso y 48 h de sedimentación, el 88-99% del hidrófobo permaneció flotando en la parte superior de la columna de agua en todos los sistemas acuosos. Por otro lado, el 100% del hidrófilo se depositó fuera de la columna de agua en las aguas dulces y marinas. Con respecto a los recubrimientos de fotopasivación, no se detectó pérdida de la capa de T-SA  $\text{Al}_2\text{O}_3$  después del envejecimiento acuoso, pero se observó una disolución del 99-100% de la capa de  $\text{SiO}_2$  en el nanocompuesto de T- $\text{SiO}_2$  después de 48 h en el agua dulce y marina. Esta disolución dejó subproductos de T- $\text{SiO}_2$  que exhibían una actividad fotocatalítica similar a la del rutilo  $\text{TiO}_2$  sin recubrimiento. Además, en entornos acuosos naturales, los T- $\text{SiO}_2$ NP fotoactivos envejecidos se agregarán y asentarán fácilmente, adhiriéndose potencialmente a organismos frágiles como los arrecifes.

Lu et al., 2017 estudia el envejecimiento y comportamiento de NP- $\text{TiO}_2$  funcionales en ambiente acuoso. Para comprender el comportamiento y el destino de NP- $\text{TiO}_2$ , es fundamental evaluar o incluso predecir su riesgo para el medio ambiente. Las nanopartículas suelen sufrir múltiples transformaciones durante el proceso de liberación al medio acuático, y es probable que las propiedades fisicoquímicas de las nanopartículas, incluido el tamaño, el revestimiento de la superficie y la carga, se transformen antes de llegar a un receptor. En este estudio se investigó el progreso del envejecimiento de tres tipos de NP- $\text{TiO}_2$  funcionales (forma cristalina de rutilo con tres recubrimientos diferentes) utilizadas en protectores solares y su comportamiento en varios medios acuosos (agua destilada, disoluciones de cloruro de sodio y cloruro de calcio para estudiar el efecto de la fuerza iónica y disoluciones de ácidos húmicos para simular la presencia de materia orgánica natural). Los resultados obtenidos mostraron que todas las muestras experimentaron una transformación en el grado

de degradación y las propiedades de la superficie durante los procesos de envejecimiento, lo que modifica las propiedades iniciales de las nanopartículas.

Botta et al., 2011 investigan la evolución fisicoquímica durante el envejecimiento artificial en agua de cuatro filtros solares comercializados que contienen nanocompuestos basados en  $\text{TiO}_2$ . Los filtros originales fueron sometidos a envejecimiento artificial simulando condiciones ambientales drásticas (irradiación UV/visible, agua (ultrapura y con cantidades de  $\text{NaCl}$  y  $\text{MgCl}_2$  simulando agua de mar) y agitación). Los residuos formados después del envejecimiento se caracterizaron en tamaño, forma, química y propiedades superficiales. Los resultados mostraron que una fracción significativa de residuos de NP- $\text{TiO}_2$  se liberaba de todos los filtros solares, a pesar de sus comportamientos heterogéneos. Concluyeron que el proceso de envejecimiento genera una dispersión estable de agregados que contienen hasta un 30% del nano- $\text{TiO}_2$  total inicialmente presente en las cremas.

Labille et al., 2010 estudian el envejecimiento en agua, en función de la luz y el tiempo, de las NP- $\text{TiO}_2$  utilizado en protectores solar, compuesto de un núcleo de  $\text{TiO}_2$  recubierto con capas de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  y polidimetilsiloxano (PDMS). Observaron una rápida dispersión progresiva en la fase acuosa, posibilitada por la disolución de la capa de PDMS, formándose una suspensión estable de subproductos coloidales de 50 a 700 nm de tamaño. También estudiaron el efecto de las concentraciones de sal y materia orgánica natural sobre la estabilidad coloidal de los subproductos en suspensión para describir los mecanismos que determinan la dispersión y biodisponibilidad de los subproductos.

Auffan et al., 2010, estudian la estabilidad estructural durante el envejecimiento de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  en medios que imitan las condiciones ambientales (soluciones de  $\text{NaCl}$ , luz diurna oscura y artificial). Las nanopartículas T-lite SF, utilizadas en los filtros solares, están recubiertas con dos capas protectoras sucesivas de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  y polidimetilsiloxano- $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OSi})_n$ - (PDMS). Después del contacto (3 h) con agua, las nanopartículas forman agregados en la oscuridad y bajo la luz del día artificial. El proceso de envejecimiento durante 48 h desorbe el 90% de Si de la capa orgánica que se degrada rápidamente, mientras que el  $\text{Al}(\text{OH})_3$  es más estable con solo el 5% del Al inicial liberado en solución después de 48 h. Durante el proceso de envejecimiento, los cambios en las propiedades superficiales de los nanomateriales modificarán su dispersión y destino en un ambiente acuoso.

Los diversos trabajos analizados en esta sección relacionados con el envejecimiento y transformación de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  (Auffan et al., 2010; Botta et al., 2011; Labille et al., 2010; H. Lu et al., 2017; Slomberg et al., 2021), proponen que las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  (5-20 nm) una vez en agua, durante el proceso de envejecimiento tienden a aglomerarse formando un residuo de tipo coloidal que contiene fracciones submicrónicas generalmente estables en suspensión, aglomerados<sup>1</sup> de mayor tamaño y agregados<sup>2</sup> macroscópicos (Homo- y heteroagregados) que interactúan con la fracción orgánica de la crema, pudiendo quedar en suspensión o sedimentar. Los compuestos metálicos de los filtros (Ti o Zn), sus recubrimientos y las potenciales impurezas metálicas ( $\text{M}^{n+}$ ) contenidas en los mismos (de la Calle et al., 2017; Zachariadis & Sahanidou, 2009; Zmozinski et al., 2016) pueden disolverse parcialmente en el agua, mientras que el resto permanece como nanopartículas incrustadas en aglomerados y agregados organominerales más grandes.

Aglomerados<sup>1</sup>: Agrupaciones de partículas unidas o agregados o mezclas de los dos cuando el área de superficie externa resultante es similar a la suma de las áreas de superficie de los componentes individuales.

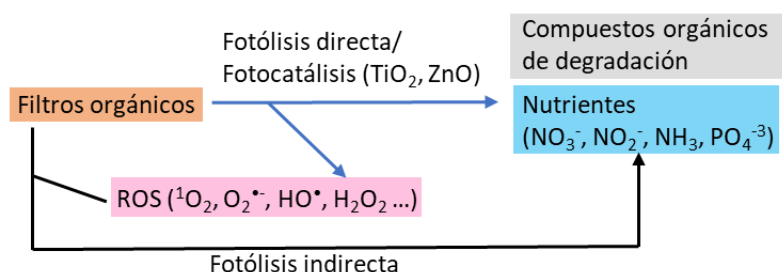
Agregados<sup>2</sup>: Partículas que comprenden partículas fuertemente unidas donde el área de superficie externa resultante puede ser significativamente más pequeña que la suma de las superficies calculadas de los componentes individuales (Smijts y Pavel, 2015).

### Fotodegradación de los filtros orgánicos en el medio acuático

Otros trabajos a escala de laboratorio estudian y modelan las fotodegradaciones de filtros solares orgánicos (Fig. 23) (De Laurentiis et al., 2013; Ji, Zhou, Zhang, et al., 2013; Labille et al., 2010; Li et al., 2016; Lu et al., 2017; Mao et al., 2011; Sakkas et al., 2003; Vione et al., 2013b; Zhou et al., 2013). Plantean dos vías de fotodegradación: vía directa e indirecta. La fotólisis directa de los filtros solares es modelada como una cinética de pseudo-primer orden, mientras que la vía indirecta por reacción del filtro solar con especies reactivas de oxígeno (ROS) se describe como cinéticas de orden 2. Consideran disoluciones de diferentes filtros solares en diferentes matrices acuosas y plantean los posibles mecanismos de fotodegradación de los filtros, estudiando las influencias de diferentes variables como la fuerza iónica, el pH y la presencia de materia orgánica. En la mayoría de los trabajos, parten de disoluciones preparadas de los filtros solares, no de protectores solares comerciales por lo que no estudian la liberación de los filtros al medio acuoso.



El trabajo de revisión de Ahmed et al., 2017, recoge y analiza diferentes trabajos que abordan la degradación fotolítica y fotocatalítica de filtros UV en agua. Así, destaca entre otros, el trabajo a escala de laboratorio de Kotnik et al., 2016 que pone de manifiesto que la fotodegradación de Benzofenonas (BP3, 4-hidroxibenzofenona, H-BP, 2,4-dihidroxibenzofenona, DH-BP, y 2,2'-dihidroxi-4-metoxibenzofenona (DHM-BP) siguen modelos cinéticos de pseudo-primer orden. Así mismo, destaca el trabajo de Ji et al., 2013 que propone una cinética de pseudo-primer orden para las reacciones de fotodegradación del filtro PBSA.



**Fig. 26. Procesos relacionados de la con la fotólisis de los filtros orgánicos en el medio acuático.**

Sakkas et al., 2003 realiza experimentos de laboratorio con disoluciones del filtro solar octil-dimetil-p-aminobenzoico (ODPABA) en diferentes aguas: destilada, de piscina y mar, con luz natural y con luz simulada. Estudia y modela la cinética de degradación del filtro solar en los tres tipos de agua, estudia la influencia de la materia orgánica y analiza los compuestos intermedios de la degradación. Propone una reacción de pseudo-primer orden para la fototransformación en todos los casos, con velocidades de reacción según la secuencia de *agua destilada > agua de piscina > agua de mar*, dado que la materia orgánica y el ion  $\text{Cl}^-$  retardan la reacción.

Mao et al. 2011 investigaron las transformaciones de ácido p-aminobenzoico (PABA) por la irradiación solar simulada, estudiando los efectos de los iones de nitrato, bicarbonato y diferentes tipos de materia orgánica natural (NOM) en la degradación de PABA. Los datos experimentales sugieren que estos componentes ubicuos en el agua de la naturaleza tienen una influencia diferente en las velocidades de eliminación fotoinducida de PABA. Se

determinados los productos más probables del ataque de los radicales  $\bullet\text{OH}$  y  $\bullet\text{NO}_2$  y se propusieron las posibles vías de reacción. La cinética de degradación del PARA se ajusta a cinéticas de orden 1.

Ji et al., 2013 investigaron el mecanismo y las vías de la fotodegradación del agente de protección solar ácido 2-fenilbenzimidazol-5-sulfónico (PBSA) bajo irradiación solar artificial con el objetivo de evaluar el potencial de la fotólisis como mecanismo de transformación en ambientes acuáticos. La fotólisis de PBSA se estudia en diferentes matrices de agua: en presencia de ácido húmico, NaCl o agua de río. Se estudia además la influencia de la presencia de nitratos en la fotólisis. La fotodegradación de los filtros solares puede realizarse por dos vías, como fotólisis directa y la fotólisis indirecta por reacción con especies de oxígeno reactivo y radical hidroxilo ( $\bullet\text{HO}$ ). La fotodegradación directa se modela como una reacción de pseudo-primer orden. El valor de la constante cinética depende fuertemente del pH. Mientras que la fotodegradación indirecta obedece a una cinética de segundo orden. En otro artículo del mismo grupo de investigación, Ji et al., 2013b, proponen una cinética de pseudo primer orden para la fotocatalisis de PBSA en suspensiones de  $\text{TiO}_2$  iluminadas bajo diferentes condiciones de proceso y matrices de agua. La reacción de  $\text{PBSA-HO}\bullet$  es modelada mediante una cinética de segundo orden.

Laurentiis et al., 2013 estudian la fotodegradación en aguas dulces del filtro de luz solar benzofenona-4 (BP-4). La fotólisis directa y la reacción con  $\bullet\text{OH}$  serían las principales vías de transformación de BP-4 en aguas superficiales. La fotólisis directa se modela como una reacción de pseudo-primer orden y la reacción de la BP-4 con el radical  $\bullet\text{OH}$  obedece a una reacción de segundo orden.

Vione et al., 2013 investigaron las foto-transformaciones del filtro UV benzofenona-3 (BP3) por vía directa e indirecta por reacción con  $\bullet\text{OH}$ ,  $3\text{CDOM}^*$ ,  $^1\text{O}_2$  y  $\text{CO}_3^{\bullet-}$ . La vía directa de fotodegradación se ajusta a una cinética de primer orden, mientras que las indirectas a cinéticas de orden 2.

Zhou et al., 2013 estudian la cinética de la fotólisis y el mecanismo del agente protector solar ácido p-aminobenzoico (PABA) en presencia de cuatro tipos de Materia Orgánica Disuelta (DOM); Ácido fúlvico del río Suwannee (SRFA), ácido húmico del río Suwannee (SRHA), ácido fúlvico del lago Nórdico (NOFA) y ácido húmico del lago Nórdico (NOHA). La presencia de los cuatro tipos de DOM inhibe la fotólisis de PABA. El oxígeno singlete inducido por DOM ( $^1\text{O}_2$ )

y el radical hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ ) juegan un papel insignificante en la fotólisis de PABA. El estudio revela que la fotólisis directa es la vía de transformación dominante de PABA en aguas naturales iluminadas por el sol, mientras que la presencia de DOM podría influir en dicho proceso mediante el efecto de detección de luz, transferencia de energía, transferencia de electrones y mecanismo de abstracción de protones. La fotólisis directa es altamente dependiente del nivel de pH en el medio acuoso. En todos los casos, la desaparición de PABA se modela como una cinética de pseudo-primer orden.

Li et al., 2016 estudiaron la fotoquímica de la benzofenona-3 (BP-3) y su metabolito humano 4-hidroxibenzofenona (4-OH-BP3). Los resultados muestran que solo las formas aniónicas de BP-3 y 4-OH-BP3 pueden experimentar un proceso de fotodegradación directa. Las velocidades fotolíticas de ambos compuestos en aguas naturales son más rápidas en comparación con las del agua pura. Los experimentos de búsqueda de radicales revelaron que la materia orgánica disuelta excitada por triplete (3DOM\*) era responsable de la fotodegradación indirecta de BP-3 y 4-OH-BP3 en agua de mar, mientras que, en agua dulce, la fotodegradación indirecta de estos dos compuestos se atribuía a 3DOM\* y  $\bullet\text{OH}$ . La fotodegradación directa se describe como una reacción de pseudo-primer orden, mientras que la indirecta por una cinética de orden 2.

Adicionalmente al estudio de las nanopartículas, el trabajo de Sendra et al., 2017, describe un experimento realizado en el exterior (luz natural) en el que expone durante 76 horas microalgas marinas a diferentes concentraciones de cremas solares (1-200 mg/L) con filtros orgánicos (BZ3, OMC, OC, PBSA, PABA) e inorgánicos (NP-TiO<sub>2</sub> de 1 a 10 mg/L). Aunque no modelan los procesos, los resultados obtenidos muestran un máximo de generación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en las primeras 12 horas coincidiendo con el máximo de irradiación solar de 1.37 mW/m<sup>2</sup>. Las NP son responsables de la producción del 15-20% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> siendo responsables del resto de generación del oxidante la degradación de los filtros orgánicos presentes en las formulaciones de cremas.

Además de los estudios que modelan las transformaciones de los filtros UV que se producen en condiciones naturales simuladas en laboratorio como los expuestos anteriormente, existen diversos trabajos de modelado de procesos que van buscando la degradación completa de los filtros UV mediante procesos de tratamiento de contaminantes en agua como los Procesos de Oxidación Avanzada (AOP en sus siglas en Ingles). Las condiciones en algunos

casos pueden ser similares a las que se generan en el medio acuático con cremas solares, aunque generalmente son más extremas para conseguir rendimientos de degradación elevados. No obstante, el tipo de modelado utilizado en estos casos puede ser de utilidad para comparar con los procesos naturales.

Abdelraheem et al., 2015, modela la degradación de PBSA bajo un proceso de oxidación fotoquímica, como una cinética de segundo orden dependiendo de las concentraciones de PBSA y radical hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ ). Los radicales hidroxilos se generan tras la irradiación UV de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Suponiendo concentraciones de radicales constantes, se propone un modelo de pseudoprimer orden obteniendo los valores de una constante cinética “observada”.

Gong et al., 2015 estudian la degradación de BP-3 por UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  en solución acuosa de acuerdo con la cinética aparente de primer orden y obteniendo la constante de velocidad aparente de primer orden y la reacción de segundo orden entre BP-3 y  $\bullet\text{OH}$ .

El artículo de Miklos et al., 2018, realiza una revisión de los procesos de oxidación avanzada (AOP) para eliminación de contaminantes en agua, estableciendo que la oxidación de un compuesto específico sigue una reacción de segundo orden, donde la concentración relativa residual del compuesto es función de la concentración de iones hidroxilo.

#### Formación de nutrientes procedentes de los protectores solares

Algunos de los filtros solares orgánicos de las cremas solares son compuestos de nitrógeno cuya descomposición en el medio puede degradarse a diversos compuestos de nitrógeno como nitratos, nitritos, amoníaco y nitrógeno. La degradación de los filtros UV orgánicos en presencia de luz solar y de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  procedentes de filtros inorgánicos, causa la generación de nutrientes como compuestos de nitrógeno ( $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) y de fósforo ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) así como  $\text{SiO}_2$  (Sánchez-Quiles y Tovar-Sánchez, 2015) que pueden suponer un importante impacto medioambiental.

Abdelraheem et al., 2015, muestra que la mineralización de los heteroátomos de N de PBSA y PBS se liberan en solución como  $\text{NH}_4^+$  (Zhou et al., 2013). El amoníaco podría oxidarse mediante radicales hidroxilos generados tanto por luz visible/ $\text{TiO}_2$  como por UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  y se sugirió que el nitrato era el resultado del proceso de fotooxidación del amoníaco por UV/ $\text{TiO}_2$ .

Ji et al., 2013 sugieren que la fracción sulfónica de PBSA se liberó principalmente como un ión sulfato, mientras que los átomos de nitrógeno se convirtieron predominantemente en amonio y, en menor medida, en nitrato.

La revisión de Jing et al., 2011, se centra en el progreso de la degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos que contienen nitrógeno sobre  $\text{TiO}_2$ . Esta revisión destacó que la actividad de degradación fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$  de los compuestos que contienen nitrógeno en descomposición depende en gran medida de la naturaleza de los compuestos que contienen nitrógeno [el estado de oxidación inicial del nitrógeno, el tipo de nitrógeno existente en los compuestos (es decir, amina primaria, secundaria o terciaria), el número y la posición de los átomos de nitrógeno], las propiedades del fotocatalizador del  $\text{TiO}_2$  (estructura y tamaño de la cristalina) y las condiciones de la reacción fotocatalítica (como el tiempo de iluminación, el pH y la concentración inicial del reactivo). La evolución de  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{NO}_3^-$  en la fotodegradación de compuestos que contienen nitrógeno se puede clasificar en tres escenarios según los tipos de grupos de nitrógeno (Jing et al., 2011): Los grupos amino se mineralizan predominantemente en  $\text{NH}_4^+$  ( $[\text{NH}_4^+] \gg [\text{NO}_3^-]$ ), mientras que el grupo nitro en varios compuestos orgánicos se convierte principalmente en  $\text{NO}_3^-$  ( $[\text{NH}_4^+] \ll [\text{NO}_3^-]$ ). Para las estructuras heterocíclicas, el átomo de nitrógeno se transforma en una o ambas especies de  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{NO}_3^-$ . El  $\text{N}_2$  se genera principalmente a partir de la fotodegradación de los restos de doble enlace  $-\text{N}=\text{N}-$ .

En relación con el modelado cinético de los compuestos que contienen nitrógeno, Jing et al., 2011 sugieren que cuando la concentración es superior a  $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , la difusión se vuelve dominante y la reacción está de acuerdo con una cinética de orden cero; por el contrario, a baja concentración el número de especies reactivas no es un factor limitante, y la eficiencia de degradación es proporcional a la concentración de sustancia de acuerdo con una cinética de primer orden aparente.

El trabajo de Low et al., 1991, muestra que la oxidación fotocatalítica de compuestos nitrogenados con luz UV en presencia de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  puede generar amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) a pHs básicos o iones amonio ( $\text{NH}_4^+$ ) en condiciones ácidas; ambas especies pueden transformarse en nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) y posteriormente a bajas velocidades de reacción de primer orden a nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) siendo los iones cloruro y sulfato (presentes en el agua de mar) inhibidores de esta transformación. La concentración relativa de estas especies depende de

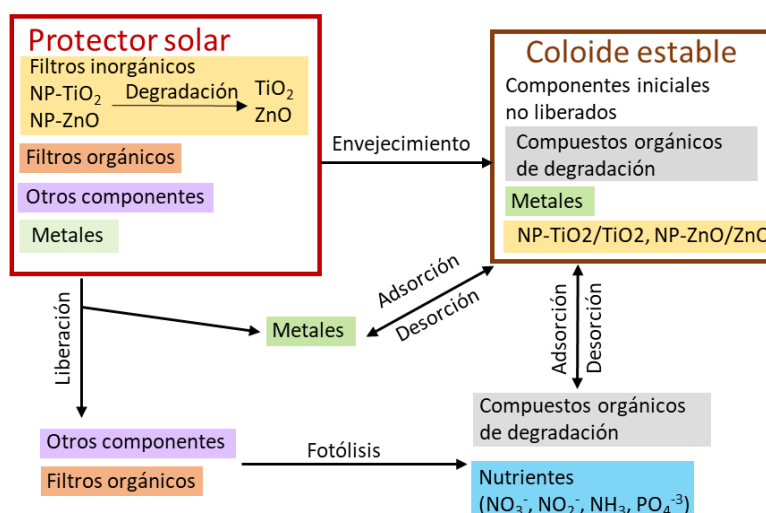
i) la naturaleza de los átomos de nitrógeno en el compuesto, ii) el tiempo de iluminación y iii) la concentración inicial de compuesto nitrogenado.

Adicionalmente a los compuestos de nitrógeno, los compuestos de fósforo pueden liberar especies de fosforo al medio, constituyendo un nutriente en las aguas que puede causar efectos nocivos en el medio. Los componentes orgánicos con contenido de P de los protectores solares y las propias nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  que pueden contener fosforo procedente de su proceso de síntesis, son potenciales fuentes de nutrientes de fosforo al medio. Liu et al., 2013, estudia la liberación al medio acuático de impurezas de fosforo desde nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  bajo diferentes condiciones. Los autores muestran una rápida desorción inicial (2 h), seguido de una lenta desorción del fosforo que tras disolverse en agua puede reabsorberse en la superficie de material particulado. Esta interacción del fosfato acuoso con superficies de nanopartículas (NP-ZnO) también ha sido estudiado por Lv et al., 2017 quien muestra la formación de precipitados de fosfato de zinc hidratado que se forma por la complejación del metal disuelto (Zn) de las nanopartículas (NP-ZnO) con el  $\text{PO}_4^{3-}$ . En ambos estudios, la introducción de fosforo en el medio acuático aumenta la concentración de nutrientes además de quedar biodisponible generando impacto ambiental en el medio.

Al igual que el nitrógeno y el fósforo, los compuestos de silicio pueden liberar especies conteniendo este elemento constituyendo un nuevo compuesto nutriente en el medio. Liu et al., 2014, investigaron la cinética de liberación de la impureza de Si introducida con frecuencia durante la síntesis de NP y el efecto resultante sobre la transformación de NP de  $\text{TiO}_2$  en soluciones acuosas. Aunque el Si no se considera tóxico cuando se libera, la toxicidad de los NP estuvo estrechamente relacionada con la actividad de la superficie y el estado de agregación. El proceso de liberación de Si siguió una cinética parabólica que es similar a la disolución controlada por difusión de minerales con disolución preferencial de especies de Si menos polimerizadas en la superficie NP. Además, y cómo se ha informado en una sección anterior del presente trabajo, Slomberg et al., 2021, evaluaron la liberación, el destino y la transformación de los filtros UV NP- $\text{TiO}_2$  recubiertos con una capa protectora de  $\text{SiO}_2$  mostrando la alta disolución de la capa de  $\text{SiO}_2$  después de 48 h en las aguas dulces y marinas.

### Modelado de la liberación de metales y nutrientes de protectores solares al medio marino

Por otra parte, Rodríguez-Romero et al., 2019, estudia la liberación de metales y nutrientes de un protector solar comercial (Fig. 27). Plantea un modelo matemático que describe el proceso de liberación de metales, considerando que los metales son liberados desde la fase orgánica del protector solar al medio acuático y luego puede ser adsorbido en el coloide estable formado por envejecimiento del protector inicial. Modela los procesos implicados mediante cinéticas de pseudo-primer orden. La formación de nutrientes en la fotodegradación de los compuestos orgánicos presentes en el protector solar con fósforo y nitrógeno describen el aumento de fosfatos en el agua de mar como una cinética de primer orden.



**Fig. 27. Procesos relacionados de la con la liberación de metales y formación de nutrientes.**

La Tabla 9 recoge los principales datos extraídos de los distintos artículos. Desde las concentraciones de los compuestos estudiados hasta las condiciones experimentales utilizadas. También refleja el tipo de modelo utilizado y los valores de las constantes cinéticas que se obtienen de los modelos cinéticos propuestos.

**Tabla 9. Resumen de las principales características de aquellos estudios que realizan modelado de sustancias en el medio circundantes.**

Ref.	Compuestos	Condiciones	Modelo cinético	Valor constante cinética	Comentarios
<b>Rodriguez-Romero et al., 2019</b>	0,8g de crema Al ( $1,87 \times 10^6 \mu\text{gKg}^{-1}$ ) Cd ( $16,7 \mu\text{gKg}^{-1}$ ) Co ( $6,1 \mu\text{gKg}^{-1}$ ) Cu ( $170 \mu\text{gKg}^{-1}$ ) Mn ( $254 \mu\text{gKg}^{-1}$ ) Mo ( $137 \mu\text{gKg}^{-1}$ ) Ni ( $47,5 \mu\text{gKg}^{-1}$ ) Pb ( $743 \mu\text{gKg}^{-1}$ ) Ti ( $1,48 \times 10^7 \mu\text{gKg}^{-1}$ ) P- $\text{PO}_4^{3-}$ ( $3,15 \times 10^5 \mu\text{gKg}^{-1}$ ) Si- $\text{SiO}_2$ ( $3,83 \times 10^6 \mu\text{gKg}^{-1}$ )	UV-254 nm $37.25 \pm 3.59 \text{ W m}^{-2}$	Modelo de pseudo-primer orden $r_{i,j} = k_{i,j}[X_i]$	$k_{eq}(\text{Cu}) = 0,937 \text{ h}^{-1}$ $k_{eq}(\text{Cd}) = 0,622 \text{ h}^{-1}$ Las ctes de liberación de los contaminantes es 0 excepto para el Cu en presencia de luz UV y Cd sin luz.	La movilización de metales y nutrientes inorgánicos de las cremas al agua de mar es en gran medida afectada directamente por la incidencia de luz UV.
<b>Abdelraheem et al., 2015</b>	PBSA ( $2 \mu\text{M}$ ) BSA ( $40 \mu\text{M}$ )	UV-254 nm $1 \text{ W m}^{-2}$ $\text{H}_2\text{O}_2$ (0.1-12mM)	$dC/dt = -k_{2nd} \cdot [\text{HO}\bullet]_{ss} \cdot C$ $\ln(C_0/C) = k_{2nd} \cdot [\text{HO}\bullet]_{ss} \cdot t = k_{obs} \cdot t$	$K_{obs} = 2.99 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ a 48 min and 4mM $\text{H}_2\text{O}_2$	No influye en la degradación en presencia de 5 mM de Cl- El porcentaje de eliminación y las $k_{obs}$ se inhiben significativamente en presencia de Br-
<b>Ji et al, 2013a</b>	PBSA ( $19 \mu\text{M}$ )	UV-290 nm $33 \text{ W m}^{-2}$	Constantes de pseudo-primer orden, $k_{obs}$ , para la reacción de fotólisis directa. Constante de segundo orden de PBSA-HO para la reacción de fotólisis indirecta $\ln\left(\frac{[\text{PBSA}]_t}{[\text{PBSA}]_0}\right) = \frac{k_{\text{HO}\cdot\text{PBSA}}}{k_{\text{HO}\cdot\text{BA}}} \ln\left(\frac{[\text{BA}]_t}{[\text{BA}]_0}\right)$	$K_{obs} = 0.158 \text{ h}^{-1}$ (pH=8)	Fotólisis de PBSA en marinos las aguas son probablemente idénticas a las de las aguas dulces, ya que el Cl- desempeñó un papel insignificante en la degradación del PBSA
<b>Ji et al, 2013b (Applied Catalysis B...)</b>	PBSA ( $8.85\text{-}65.7 \mu\text{M}$ )	$33,2 \text{ W m}^{-2}$ . $\text{TiO}_2$ ( $0.25\text{-}3 \text{ g L}^{-1}$ ) pH: 2.5-8.3 $\text{HCO}_3^{3-}$ : 0-100 mM Ac. Húmico (HA): 0-60 mg/L	Fotocatálisis inducida por $\text{TiO}_2$ bajo cinética de pseudo-primer orden. Constante de segundo orden de la reacción del PBSA-HO• $\ln\left(\frac{[\text{PBSA}]_t}{[\text{PBSA}]_0}\right) = \frac{k_{\text{HO}\cdot\text{PBSA}}}{k_{\text{HO}\cdot\text{BA}}} \ln\left(\frac{[\text{BA}]_t}{[\text{BA}]_0}\right)$	$K_{obs} = 0.0028\text{-}0.0521 \text{ min}^{-1}$	La parte sulfónica del PBSA se libera principalmente como $\text{SO}_4^{2-}$ , mientras que los átomos de $\text{N}_2$ se convierten en amonio y en menor medida a nitrato. $\text{HCO}_3^{3-}$ o HA suprime la degradación fotocatalítica de PBSA



<b>Jing et al., 2011</b>	Compuestos nitrogenados	UV+TiO <sub>2</sub>	Cuando la concentración del compuesto es superior a $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , la difusión se vuelve dominante y la reacción está de acuerdo con una cinética de orden cero; a baja concentración el número de especies reactivas no es un factor limitante, y la eficiencia de degradación es proporcional a la concentración de la sustancia de acuerdo con una cinética aparente de primer orden	Grupos amino ( $[\text{NH}_4^+] \gg [\text{NO}_3^-]$ ), grupo Nitro ( $[\text{NH}_4^+] \ll [\text{NO}_3^-]$ ). Estructuras heterocíclicas $\text{NH}_4^+$ y $\text{NO}_3^-$ especies. →→→ –N–N– mitades de doble enlace $\text{N}_2$ . →	La actividad de degradación fotocatalítica depende en gran medida de la naturaleza de los compuestos nitrogenados y de las propiedades del fotocatalizador $\text{TiO}_2$ y las condiciones de reacción fotocatalítica
<b>Miklos et al., 2018</b>	Contaminantes de carbono en agua	Procesos AOP	Para bajas concentraciones de contaminantes (típicamente $< 100 \text{ mg/L}$ ), la cinética de destrucción de contaminantes orgánicos por AOPs a menudo se puede describir fenomenológicamente mediante expresiones simples de pseudo-primer orden.	La oxidación sigue una reacción de segundo orden, donde la concentración residual relativa es una función de la constante de velocidad específica compuesta $k_{\text{OH}}$ . El se puede determinar a partir de datos experimentales mediante ecuación: $\int (^{\circ}\text{OH}) dt = \frac{\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)}{-k_{\text{OH}}, s}$	A pesar de la alta variabilidad de los resultados de procesos individuales, se observan diferencias significativas en la eficiencia de distintos AOPs
<b>Sakkas et al., 2003</b>	ODPABA (0.1 mg/l)	UV: $750 \text{ W m}^{-2}$ sin $\text{TiO}_2$	La cinética de fotodegradación de la desaparición de ODPABA es de primer orden en todos los casos con constantes de primer orden ( $k_{\text{phot}} = k_{\text{app}} - k_{\text{dark}}$ ) o degradación aparente - degradación debida a la hidrólisis, volatilización y biodegradación $C_t = C_0 e^{-kt}$	$k_{\text{phot}} = 0.0126 - 0.4433 \text{ h}^{-1}$ dependiendo de las condiciones de reacción	Las velocidades de reacción siguen el orden: agua destilada > agua de piscina > agua de mar. Materia orgánica disuelta (DOM) retrasa la reacción de fotólisis. El retraso en la velocidad de fotodegradación en el agua de mar también es consistente con el barrido de $\bullet\text{OH}$ por los iones del cloruro

<b>Kotnik et al., 2016</b>	BP, 4H-BP, BP-3, BP-1, BP-8 (1 µg/L)	Fotodegradación en laboratorio (lámpara UV) y solar (máx. 932 W m <sup>-2</sup> ) en agua destilada, lago y agua de mar. t=24 h Lago, matrices de agua superficial con DOM, nutrientes, salinidad y pH diferente	Cinética de pseudo-primer orden	La constante cinética de la fotólisis solar en agua del lago siguió la orden: BP-8 (0,207 d <sup>-1</sup> ) > BP-1 (0,153 d <sup>-1</sup> ) > BP-3 (0,074 d <sup>-1</sup> ) > 4H-BP (0,073 d <sup>-1</sup> ) > BP (0,057 d <sup>-1</sup> ).	El agua del lago tenía un mayor efecto positivo en la fotólisis seguida de agua desionizada y agua de mar.
<b>Gong et al., 2015</b>	BP-3 (0.01 mM)	UV/H2O2 en solución acuosa lámpara UV (254 nm)	La oxidación de BP-3 por HO se rige de acuerdo con una cinética aparente de primer orden	La constante aparente de primer orden fue de 1.26 x10 <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> . La reacción de segundo orden entre BP-3 y HO fue 2.97 x 10 <sup>+10</sup> M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> .	El porcentaje degradado disminuye con el aumento del BP-3 inicial.
<b>Li et al., 2016</b>	BP-3 y su metabolito humano 4-OH-BP3 5 microM de ambos	Fotodegradación en agua pura, agua dulce y agua de mar.  Lámpara de 500 W de presión media Hg 53 W m <sup>-2</sup>	La fotodegradación directa se describe como una reacción de pseudo-primer orden, mientras que la indirecta por una cinética de orden 2. $k_{OH} = \frac{\ln(S_t/S_0)}{\ln(R_t/R_0)} k_{OH}^R$	Kdirect: frecuencia fotolítica directa corregida por cribado de luz. Se obtienen varias constantes de pseudo-primer orden como la inducida por O <sub>2</sub> , por ·OH y por 3DOM*	Las velocidades fotolíticas de ambos compuestos en aguas naturales son más rápidas en comparación con las del agua pura.
<b>Mao et al. 2011</b>	PABA (10mg/L)	Efectos de los iones nitrato, bicarbonato y diferentes tipos de materia orgánica natural. Irradiación solar simulada con lámpara de xenón (1000 W, 290 nm) pH:7-9, t= 240 min	Cinética de degradación del PABA se ajusta a cinéticas de orden 1.	kobs representa la cte de degradación de pseudo-primer. Es la suma de las contribuciones de las vías fotolíticas directas e indirectas, suponiendo comportamiento independiente de dichas vías. Valores de 2.2-17.9x10 <sup>-3</sup> min <sup>-1</sup> .	La presencia de NOM en el agua afecta directamente a la reacción de fotólisis disminuyendo la cantidad de luz UV que incide sobre en PABA disuelto en el agua.

<b>Vione et al., 2013</b>	BP3 (0-20 $\mu\text{M}$ )	DOC Lámpara PHILIPS TL 01 UVB, con una emisión máxima de 313 nm. The lamp had $3.0 \pm 0.2 \text{ W m}^{-2}$ Irradiancia UV en el rango de 300–400 nm,	La evolución de BP3 bajo irradiación sigue una cinética de pseudo-primer orden. $C_t C_0^{-1} = \exp(-k t)$ , donde $C_t$ es la concentración de BP3 en el tiempo de irradiación $t$ , $C_0$ su concentración inicial, y $k$ la constante de degradación de pseudo-primer orden. Reacción de segundo orden de BP3 con $\bullet\text{OH}$ , $\text{IO}_2$ y $3\text{CDOM}^*$	-	El modelo ha sido validado para el agua dulce, pero aún no para el agua salada
<b>Zhou et al., 2013</b>	PABA (10mg/L)	Presencia de cuatro tipos de DOM (1-20 mg/L)  Lámpara de arco de xenón de 1000 W  $t=360 \text{ min}$	La fotólisis de PABA obedece a una cinética de pseudo-primer orden	$K = 7.34\text{-}12.44 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ , para un $\text{pH}=8$  La constante de velocidad aumenta notablemente a mayor pH.  DOM disminuye la fotólisis de PABA	La fotólisis directa es la vía de transformación dominante del PABA en la aguas iluminadas por el sol, mientras que la presencia de DOM podría influir evidentemente en dicho proceso
<b>Laurentiis et al., 2013</b>	BP-4 (20 $\mu\text{M}$ )	6 días para fotólisis directa y 3 h para experimentos con $\text{H}_2\text{O}_2$ (1.0mM $\text{H}_2\text{O}_2$ )	BP-4 sigue una cinética de pseudo-primer orden de la forma $C_t = C_0 e^{-kt}$ , donde $C_t$ es la concentración de BP-4 en el momento $t$ , $C_0$ su concentración inicial y $k$ (variable flotante) la constante de transformación de primer orden de BP-4.	Disminución de $kt_{\text{tot}}$ con el aumento el DOC  El aumento del bromuro inhibiría la fototransformación de BP-4 a bajo DOC y mejorarlo con alto DOC.	La reacción con $\text{Br}^{-2}$ podría ser una potencialmente importante vía de transformación de BP-4 en entornos ricos en bromuro (por ejemplo, agua de mar) y aquellos ricos en DOM

### 3.1.4. Conclusiones

En este apartado se han analizado los estudios y modelos existentes que permiten describir el comportamiento de los componentes de los protectores solares una vez liberados en el medio acuático. Se ha dividido el estudio entre los trabajos de campo y de laboratorio, ya que los objetivos son diferentes y, por lo tanto, también el tipo de modelos planteados.

Los trabajos de campo estudian de la presencia o evolución de componentes de los protectores solares al medio acuático y plantean diferentes tipos de modelos en función de los objetivos del trabajo. Se plantean el modelado hidrodinámico de la dispersión, transporte y transformación de filtros solares y metales emitidos al medio marino y la descripción de la acumulación de filtros solares en los diferentes compartimentos ambientales mediante modelo de flujos de materia y/o probabilísticos.

Los trabajos a escala de laboratorio se pueden dividir en tres grupos. Están aquellos trabajos que estudian la evolución de las propiedades físico química de los protectores solares una vez se introducen en el medio acuático. Estudian la liberación, transformación y envejecimiento de los protectores solares. Otro grupo de trabajos, modelan las fotodegradaciones de filtros solares orgánicos, planteando dos vías de fotodegradación, la vía directa por transformación del filtro solar en presencia de luz UV y la indirecta por reacción con ROS. Por último, están aquellos que estudia la cinética de liberación de los metales presentes en los protectores solares y la formación de nutrientes procedentes de la fotodegradación de los componentes orgánicos que presentan en su formulación nitrógeno y/o fósforo.

En resumen, se plantean cuatro tipos diferentes de modelos matemáticos en función de los objetivos del trabajo. Los modelos de Análisis de Flujo de Material (SFA), los Modelos de Flujo de Materia Probabilístico (PMFA) y los Modelos Hidrodinámicos (HM) se utilizan para la descripción de los procesos de campo y los modelos cinéticos describe los ensayos de laboratorio. Los resultados de KM alimentan de datos a los modelos de campo, de ahí la importante de seguir avanzando en estos estudios.

### 3.2. Organismos en el medio acuático

Debido al creciente uso de protectores solares, sus componentes químicos han llegado al entorno acuático por fuentes directas y/o fuentes indirectas, acumulándose en el mar, lagos o aguas de río. Diferentes estudios han demostrado que los filtros UV orgánicos, incluso a niveles traza, pueden causar trastornos hormonales en la reproducción de los peces, y poseen actividad endocrina (Benedé et al., 2014). También los filtros inorgánicos causan toxicidad ambiental. Por ejemplo, Miller et al., 2012 indicaron que el  $\text{TiO}_2$ , bajo una baja radiación UV puede inducir toxicidad para el fitoplancton marino. Sin embargo, el impacto medioambiental de los filtros solares no se debe solo a los ingredientes activos (es decir, filtros UV), ya que muchos otros compuestos, como nutrientes inorgánicos y oligoelementos, también se liberan cuando el protector solar entra en contacto con el agua de mar (Tovar-Sanchez et al., 2020).

Por lo tanto, se aborda en esta sección los efectos que la liberación de los componentes de los protectores solares al medio acuático ocasiona sobre los organismos vivos. Siguiendo el mismo procedimiento que para el estudio del comportamiento de los compuestos liberados en el medio, se ha propuesto una ficha modelo similar (Tabla 10). En ella se recogen las principales características de los artículos consultados y servirá para analizar y de nexo para obtener y analizar las principales conclusiones. Las fichas de cada publicación se recogen en el Anexo 7.3.

**Tabla 10 Ficha modelo de recogida de información sobre modelado de liberación de especies químicas desde el medio a los organismos acuáticos.**

<b>ASPECTOS GLOBALES</b>	
<b>Referencia</b>	Se recoge en la sección de Bibliografía del presente TFG (Autor et al., año).
<b>Título</b>	Título original del artículo en cuestión
<b>Objetivo</b>	Objetivo principal y objetivos secundarios del estudio.
<b>Escala del estudio</b>	En laboratorio / En campo (río, estuario, playa, mar).
<b>¿Qué modelan/ estudian?</b>	Se indican los grupos de compuestos (Metales, Nutrientes, Filtros orgánicos, Nanopartículas...) así como los elementos y/o compuestos individuales (Al, Cd, Ti, SiO <sub>2</sub> , P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ,...)
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN</b>	
<b>Organismo</b>	Organismo estudiado en el artículo
<b>Agua</b>	Tipo y origen del agua utilizada (marina natural o sintética, de río, destilada). Zona de recogida del agua o de realización del experimento.
<b>Compartimentos</b>	Zonas de estudio del organismo
<b>Crema Solar / Compuestos añadidos</b>	Tipo de crema y características o bien los compuestos químicos añadidos para su estudio.
<b>Estimación de entrada de elementos desde la crema al medio</b>	Se indican las suposiciones (y/o medidas en campo) realizadas para determinar la posible concentración de compuestos en el medio natural: Bañistas, crema aplicada, número de baños al día.... → Concentraciones esperables y/o medidas en agua.
<b>Concentración inicial de los elementos modelados en la crema y/o en el agua y/o en la disolución preparada</b>	Se muestra la información disponible sobre la concentración de compuestos (tanto a estudiar como los no estudiados en el artículo): - Presentes en la crema solar, es decir contenido - Presentes en el agua inicialmente utilizada - Iniciales del experimento. Estas pueden ser varias dado que el artículo puede estudiar diversas concentraciones iniciales
<b>Luz</b>	Se indican las condiciones de luz utilizada (natural o lámpara).
<b>Temperatura</b>	Se indica la T de trabajo, si esta se mantiene constante o no
<b>Tiempo de los experimentos</b>	Se indican los tiempos a los que se realizan análisis para determinar la cinética, así como el tiempo máximo de experimentación.
<b>Otras condiciones</b>	Tipo de agitación, otros.
<b>MODELADO MATEMATICO</b>	
<b>Tipo de modelado y mecanismos que contempla: Reacción completa, reacciones de equilibrio, disolución, adsorción, adsorción reactiva....</b>	Se indican los mecanismos que se estudian para explicar la movilidad de elementos y compuestos. Si se contemplan reacciones se indica el orden de reacción o las constantes de equilibrio. Así mismo se indican las ecuaciones matemáticas que explican estos mecanismos y el significado de los términos que contemplan dichas ecuaciones.
<b>Esquema de los procesos propuestos por el modelo</b>	Se indican de forma gráfica los mecanismos propuestos y/o estudiados. Así mismo se indican los esquemas generales y los mecanismos de reacción propuestos.
<b>RESULTADOS OBTENIDOS</b>	
<b>Resultados</b>	Se indican los principales resultados obtenidos relacionados con el modelo
<b>Grado de ajuste del modelo</b>	Se indica el grado de ajuste obtenido tanto de forma cualitativa (Bueno, aceptable,...) como de forma cuantitativa, indicando los parámetros matemáticos de ajuste mostrados en el artículo (R <sup>2</sup> , desviaciones standard...)
<b>Predicciones del modelo</b>	Se indican las concentraciones que predice el modelo, o bien el aumento de concentraciones.
<b>CONCLUSIONES</b>	
<b>Principales conclusiones globales del artículo</b>	Se indican las principales conclusiones del artículo.

Esta ficha, al igual que la utilizada en la recogida de información sobre en modelado de liberación en el medio, se divide en cinco bloques principales. Diferenciando ambas fichas, se pueden observar varios cambios. El primero de los bloques sobre **Aspectos Globales**, se mantiene igual ya que refleja la información general sobre los trabajos.

En cuanto al segundo bloque, que especifica las **Condiciones de Operación** en las que se ha llevado a cabo el estudio añadiéndose dos apartados más. Un primer apartado en el que se especifican el tipo de organismo y especie que se está estudiando y otro apartado en el que se reflejan los compartimentos o partes fisiológicas de estudio del organismo.

El resto de los bloques son iguales a los de la primera ficha. El tercer y cuarto bloque recogen la parte de **Modelado** (en caso de haberla) que en este tipo de estudios son modelos de bioconcentración de elementos y/o sustancias en los organismos como metales o filtros UV. La parte de los **Resultados** reflejan los experimentos realizados en el estudio siempre desde el enfoque del modelado.

El quinto y último bloque recoge las principales **Conclusiones** del artículo, con el fin de comparar los distintos estudios y obtener una idea en conjunto de lo que se ha podido observar en los resultados de cada trabajo analizado.

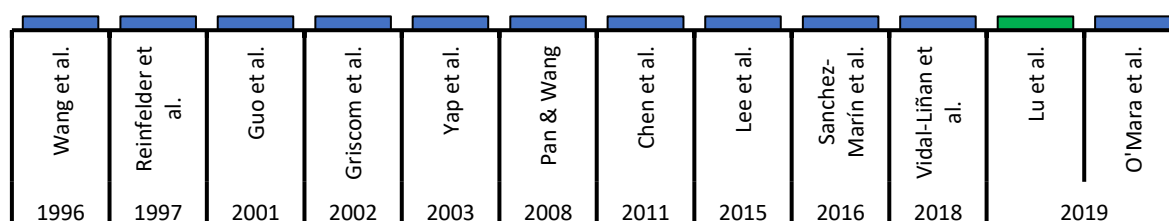
En el estudio de la bioacumulación de aquellos componentes procedentes de los protectores solares se han seleccionado un total de 12 artículos publicados entre el 1996 y el 2019 a partir de los que se han realizado las distintas fichas recogidas en el Anexo 7.3. El grupo de artículos de interés recoge todos aquellos que proponen modelos de bioacumulación de los componentes asociados a la liberación de protector solar en el medio, sin tener en cuenta todos aquellos que no modelan o que se limitan a recoger los resultados de distintos trabajos.

### **3.2.1. Aspectos globales y condiciones generales**

Todos los artículos que se han seleccionado para el estudio del comportamiento de ciertos componentes procedentes de los protectores solares en los organismos en el medio acuático contienen modelos de bioconcentración, estando todos ellos publicados a partir de 1996.

La Figura 28 clasifica los artículos según el año de su publicación. Mientras que para los artículos que estudiaban el medio, la mayor parte fueron publicados entre 2008 y 2014, las publicaciones pertenecientes al grupo que estudia los organismos crecen a partir del 2015.

En la Figura 28 también se diferencia con colores las publicaciones que se corresponden a estudios de campo (verde) y de laboratorio (azul).



**Fig. 28. Cronología de las publicaciones analizadas en este trabajo.** ■ corresponde a estudios de campo y ■ a estudios de laboratorio

En la búsqueda bibliográfica realizada, no se ha encontrado ninguna publicación que modele los efectos sobre los organismos vivos acuáticos la incorporación de los componentes de los protectores solares al medio acuático. En ninguna de las publicaciones se expone a organismos vivos a la liberación de ciertas cantidades de protector solar al medio acuático. Solo una publicación (Vidal-Liñán et al., 2018) modela la bioacumulación de filtros solares orgánicos en mejillones, pero exponiendo a los mejillones a cuatro filtros solares de forma independiente.

Los artículos encontrados, en general, estudian y modelan la bioacumulación de metales potencialmente tóxicos presentes disueltos en el medio acuático, en los alimentos y en los sedimentos.

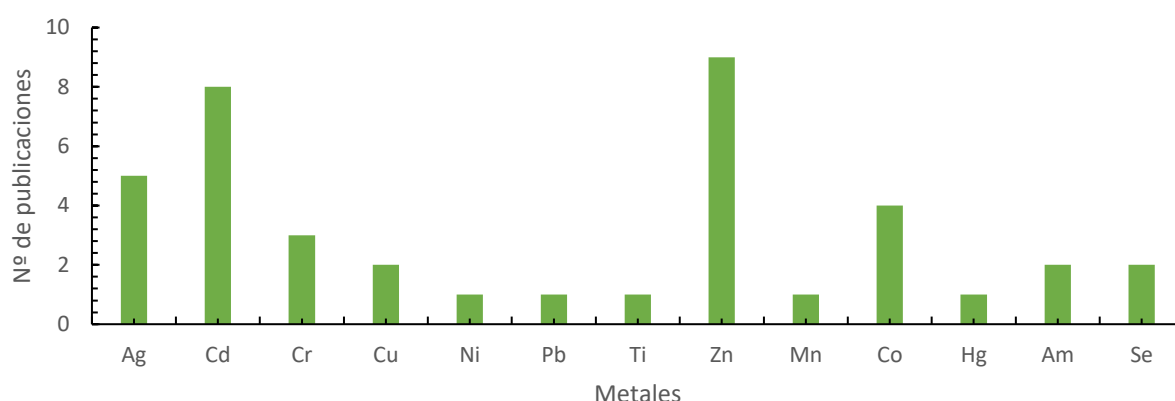
Una de las principales características de este tipo de artículos es que la mayor parte de ellos se realizan en laboratorio, de manera que se pueden controlar las variables de estudio y analizar las bioacumulaciones de los compuestos procedentes de los protectores solares. Tan solo uno de ellos se realiza en campo (G. Lu et al., 2019). Esta publicación realiza un análisis de metales traza (Ag, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Ti y Zn) en los tejidos blandos de tres bivalvos marinos (ostras, mejillones y almejas) y modela la línea base biológica para estos bivalvos.



En cuanto a los objetivos de los artículos, todos ellos tratan de modelar la bioacumulación de metales pesados y compuestos orgánicos a través de las cinéticas de captación/depuración por parte de los organismos vivos que habitan en el medio acuático.

Las principales diferencias entre los trabajos analizados son, a parte de los distintos compuestos y organismos que se modelan, los factores externos que condicionan la bioacumulación como puede ser la materia orgánica disuelta (DOM) (Guo et al., 2001; Sánchez-Marín et al., 2016) o la influencia del tamaño de los organismos en la bioacumulación (Pan & Wang, 2008).

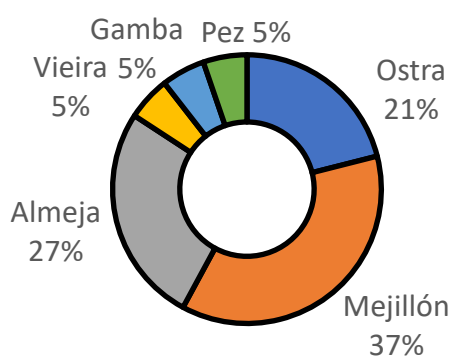
Como ya se ha expuesto previamente salvo una de las publicaciones, el resto estudian los efectos de metales potencialmente tóxicos. La Figura 29 presenta una clasificación de las publicaciones que estudian metales diferenciando el tipo de metal. Se observa que los dos metales más estudiados son el Zn (9 publicaciones) y el Cd (8 publicaciones).



**Fig. 29. Clasificación de las publicaciones que estudian metales diferenciando el tipo de metal.**

El segundo bloque de la ficha modelo representada en la Tabla 10, recoge las condiciones de operación más importantes de los experimentos. En este caso, los datos más relevantes son el tipo de organismo, el número de compartimentos estudiados, el tiempo de los experimentos y los compuestos añadidos (ver tablas del Anexo 7.3).

La Figura 30 propone una clasificación de las publicaciones según el organismo estudiado. La mayoría de ellos son bivalvos (90%) y una menor parte se corresponde con juveniles de peces (5%) y gambas (5%). Todas estas especies son organismos que habitan en los océanos por lo que el agua utilizada en los estudios es agua salada recogida del mismo lugar que se recogen los especímenes.



**Fig. 30. Clasificación de las publicaciones en función de los organismos estudiados.**

Otra de las condiciones que se considera en los modelos propuestos es las distintas vías de captación de los compuestos diferenciándose tres principales. La captación a través de las branquias de las sustancias disueltas o coloidales, a través del alimento o partículas suspendidas en el agua o de los sedimentos del lecho marino (Griscom et al., 2002; Guo et al., 2001; Lee et al., 2015; O'Mara et al., 2019; Wangl et al., 1996).

Al igual que ocurría con las publicaciones de la parte del medio circundante, el resto de las variables de operación consideradas en la Tabla 10, como el tiempo de experimentación, depende en gran medida de los objetivos de la publicación. En general, los experimentos de laboratorio se realizan con luz artificial, simulando condiciones de luz natural u oscuridad. La temperatura en todos los casos es la ambiental ya que lo que se busca es un escenario que simule las condiciones en las que se encuentran los organismos en el medio natural.

### 3.2.2 Modelado matemático y resultado de los modelos

Conocer el potencial de acumulación de sustancias químicas en organismos acuáticos es un aspecto clave en la identificación de contaminantes prioritarios y la implementación de estándares de protección de la calidad del agua.

En la Figura 31 se muestra un esquema general de los diferentes procesos implicados en la captación y bioacumulación de los organismos marinos por la presencia de contaminantes. Los organismos acuáticos están expuestos a contaminantes químicos por dos vías diferentes: los contaminantes disueltos en el agua (columna de agua o agua intersticial) pueden ser absorbidos a través de las branquias y la superficie corporal, mientras que los contaminantes asociados a partículas o alimentos vivos pueden ser ingeridos y asimilados en el sistema digestivo.

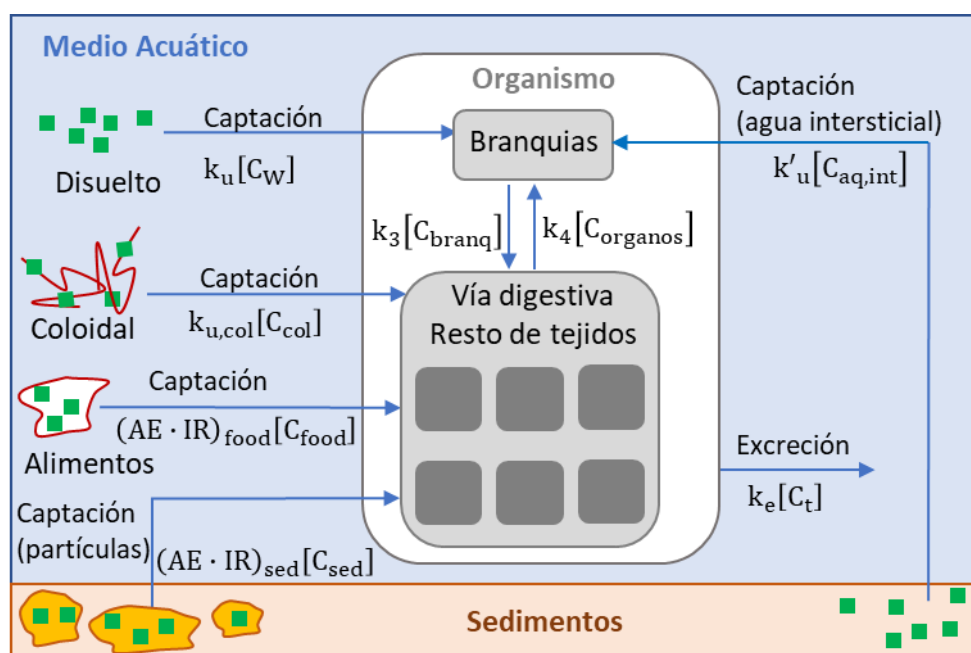


Fig. 31. Esquema general de los procesos implicados en la captación y bioacumulación de contaminantes en organismos marinos (■ representa la contaminante).

Los procesos de captación de los contaminantes, su bioacumulación y su excreción por lo general pueden modelarse como cinéticas de orden 1, lo que significa que la velocidad de captación (o eliminación) está directamente relacionada con la concentración (C) de la sustancia en el compartimento fuente:

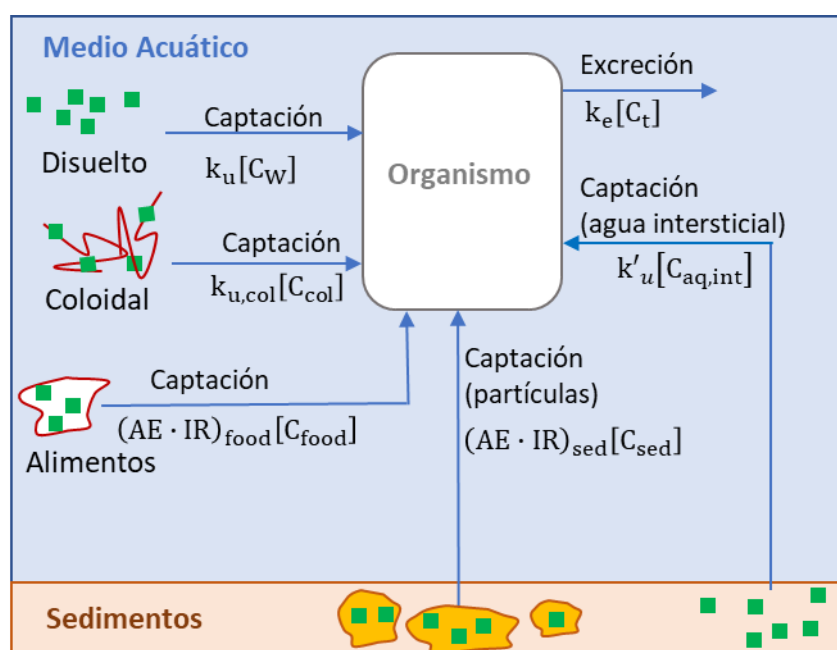
$$\frac{dC}{dt} = k \cdot C \quad (1)$$

Donde  $k$  es la constante o coeficiente de velocidad con unidades de tiempo<sup>-1</sup>.

En función del número de compartimentos internos de los organismos considerado en el modelado del proceso de bioacumulación, se puede clasificar a los modelos en: Modelos de un solo compartimento y modelos de varios compartimentos.

### Modelos de un solo compartimento

En los modelos de un solo compartimento se estudia la bioconcentración del contaminante en todo el organismo. En este caso el esquema de la Figura 31 se simplifica (Fig. 32).



**Fig. 32.** Esquema general de los procesos implicados en la captación y bioacumulación de contaminantes en organismos marinos considerando un único compartimento (■ representa la contaminante).

Considerando una cinética de primer orden y considerando todo el cuerpo como un solo compartimento (Fig. 32), la bioacumulación de una sustancia en un organismo acuático puede modelarse de acuerdo con la expresión:

$$\begin{aligned} \frac{d[C_t]}{dt} = & k_u \cdot [C_W] + k_{u,col} \cdot [C_{Col}] + k'_u \cdot [C_{aq,int}] + (AE \cdot IR)_{food} [C_{food}] \\ & + (AE \cdot IR)_{sed} [C_{sed}] - k_e \cdot [C_t] \end{aligned} \quad (2)$$

Siendo  $[C_t]$  la concentración bioacumulada del contaminante en el organismo,  $[C_W]$  la concentración del contaminante en el agua,  $[C_{Col}]$  la concentración del contaminante en forma coloidal,  $[C_{aq,int}]$  la concentración del contaminante en el agua intersticial de los sedimentos,  $[C_{food}]$  la concentración del contaminante presente en los alimentos,  $[C_{sed}]$  la concentración del contaminante en las partículas de sedimento.  $k_u$ ,  $k_{u,col}$  y  $k'_u$  representan los coeficientes de las velocidades de captación del contaminante desde el agua, coloides y agua intersticial respectivamente.  $k_e$  es el coeficiente de la velocidad de excreción.  $(AE \cdot IR)$  es el producto de la eficiencia de asimilación de alimentos en el sistema digestivo (AE) por la velocidad de ingestión específica de materia (IR). El subíndice “food” se refiere al alimento y el subíndice “sed” al sedimento.

Este modelo de compartimento único es utilizado por diferentes autores. Lu et al., 2019 realizan un análisis espacial de la contaminación por metales en diferentes escalas geográficas aprovechando una gran cantidad de datos históricos disponibles en la literatura y datos de muestreo a lo largo de todas las aguas costeras chinas. Analizaron ocho metales diferentes (Ag, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Ti y Zn) en ostras, mejillones y almejas de diferentes lugares del mundo. Simultáneamente, se aplica el método de distribución de frecuencia acumulada (CFD) para modelar las concentraciones de línea base en los tres grupos de bivalvos marinos de las aguas costeras. Además, se verifica los valores teóricos de CFD para el Cd, Cu y Zn con los valores predichos por el modelo biocinético de compartimento único considerando la captación de los contaminantes desde el agua y por los alimentos, proponiendo una velocidad de crecimiento (g) (Ec. (3)).

$$\frac{d[C_t]}{dt} = k_u \cdot [C_W] + (AE \cdot IR)_{food} [C_{food}] - (k_e + g) \cdot [C_t] \quad (3)$$

La ec. (3) fue propuesta por Wang W.X. et al., 1996 para estudiar la bioacumulación de 6 oligoelementos (Ag, Am, Cd, Co, Se y Zn) en el mejillón *Mytilus edulis*. Este modelo determinó

las concentraciones de Ag, Cd, Se y Zn en mejillones que eran directamente comparables a las concentraciones tisulares reales medidas independientemente en los dos sitios de referencia en los programas nacionales de monitoreo. El análisis de sensibilidad indicó que la carga total de sólidos en suspensión puede afectar la actividad de alimentación del mejillón, la asimilación y la concentración de oligoelementos en las fases disuelta y particulada, pudiendo influir significativamente en la bioacumulación de metales como Ag y Am. Para todos los metales, las concentraciones en los mejillones están relacionadas proporcionalmente con la carga total de metales en la columna de agua y su eficiencia de asimilación a partir de las partículas ingeridas.

Pan & Wang, 2008 mostraron en su estudio sobre la bioacumulación de Cd y Zn en vieiras que el modelo biocinético de la ec. (3) se puede utilizar para predecir los efectos del tamaño corporal en la bioacumulación de metales en invertebrados marinos. La velocidad de ingestión, en comparación con otros parámetros biocinéticos, es la principal responsable de la alometría en las vieiras.

El estudio de O'Mara et al., 2019 identifica las vías de captación de metales pesados (Cd, Mn y Zn) por especies explotadas comercialmente (almejas, langostinos y bacaladilla). Demostraron que las almejas eran sensibles a la acumulación de metales de múltiples fuentes, debido a su fisiología de alimentación por filtración. El modelado biocinético de la acumulación en almejas mostró diferencias de origen entre los metales. Los langostinos y los peces eliminaron eficazmente el metal introducido en el sedimento disuelto y suspendido. El modelo se presenta en estado estacionario, considerando diferentes velocidades de excreción,  $k_{e,W}$ ,  $k_{e,food}$ ,  $k_{e,sed}$ , una para cada vía de captación, agua, alimento o sedimento respectivamente:

$$C_{t,s} = \frac{k_1}{k_{e,W}} \cdot [C_W] + \frac{(AE \cdot IR)_{food}}{k_{e,food}} [C_{food}] + \frac{(AE \cdot IR)_{sed}}{k_{e,sed}} [C_{sed}] \quad (4)$$

Donde  $C_{t,s}$  representa la concentración del metal en los tejidos del organismo en estado estacionario.

La ec. (4) es utilizada también por Lee J-H et al., 2015 para estudiar la bioacumulación de Zn en ostras por diferentes vías de captación. Este modelo cinético de bioacumulación predice

que la captación de Zn ocurrirá predominantemente a través de la ingestión dietética de partículas de sedimentos finos contaminados y microalgas dentro de la columna de agua, pronosticando una bioacumulación de metales considerablemente mayor si las ostras ingieren microalgas respecto de los sedimentos.

El trabajo de Chen et al., 2011 tiene como propósito realizar una evaluación a largo plazo del riesgo específico del sitio ante la susceptibilidad al zinc de los bivalvos mejillón verde *Perna viridis* y la almeja dura *Ruditapes philippinarum*. El estudio se basa en datos experimentales publicados al vincular el modelo evaluación de daños con base biológica con el concepto de partición subcelular. En dicho estudio, se supone que la velocidad de intercambio de la concentración de Zn en los bivalvos sigue un modelo de un compartimento, considerando que la única vía de captación es el medio acuático:

$$\frac{d[C_t]}{dt} = k_1 \cdot [C_w] - k_e \cdot [C_t] \quad (5)$$

Considera que el factor de bioconcentración en estado estacionario de los bivalvos, BCF, se puede calcular como:

$$BCF = \frac{[C_{t,s}]}{[C_w]} = \frac{k_1}{k_e} \quad (6)$$

Consideran que el BCF puede verse como un multiplicador que puede relacionar la concentración externa en el medio ambiental con la concentración interna en los organismos. La estimación de los parámetros biocinéticos y toxicocinéticos indicaron que el mejillón *P. viridis* acumula más Zn, mientras que tanto la potencia tóxica como la velocidad de recuperación de Zn son más altas para las almejas *R. philippinarum*.

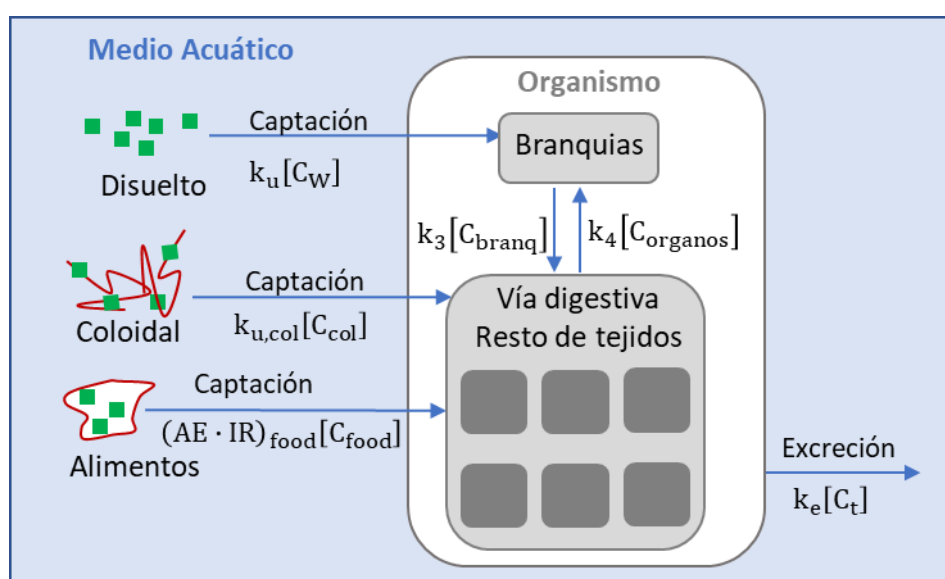
Griscom et al., 2002 utiliza el modelo biocinético descrito en la ec. (5) para comprender mejor las concentraciones de Ag, Cd y Co en una población de almejas *Macoma balthica* en la Bahía de San Francisco. Los rangos de concentraciones pronosticados por el modelo de Ag, Cd y Co en las almejas que se estudiaron en el laboratorio, se muestran directamente comparables a las concentraciones de tejido en almejas recolectadas en el campo de la Bahía de San Francisco. Los parámetros obtenidos experimentalmente para *M. balthica* son aplicables a las

condiciones de campo y el modelo puede dar cuenta de los principales procesos que gobiernan las concentraciones de metales en estas almejas.

### Modelos de varios compartimentos

El esquema general para modelos que consideren más de un compartimento dentro del organismo, se muestra en la Figura 31. En la revisión y análisis realizados en el presente TFG, solo se ha encontrado un artículo que considere este tipo de modelos (Sánchez-Marín et al., 2016).

Sánchez-Marín et al., 2016 modelaron la bioacumulación de cobre en mejillones (*Mytilus edulis*) en presencia de agregados de ácido húmico. Observaron que la bioacumulación de Cu fue mayor en presencia de ácido húmico. El modelo planteado considera dos compartimentos dentro del organismo, describiendo la cinética de acumulación de Cu en las branquias y el resto del cuerpo blando (Fig. 33).



**Fig. 33. Esquema general de los procesos implicados en la captación y bioacumulación de contaminantes en organismos marinos considerando varios compartimentos, propuesto por Sánchez-Marín et al., 2016 (■ representa la contaminante).**

El modelo de dos compartimentos planteado asume que el cobre disuelto se transfiere de la fase acuosa a las branquias y, desde allí, el cobre se elimina o se transfiere al resto de los tejidos. Además, el modelo incluye la posibilidad de que el Cu unido a los ácidos húmicos se



transfiera de las partículas ingeridas al compartimento de resto de órganos, a través del intestino, desde donde se puede redistribuir al resto de órganos y a las branquias.

$$\frac{d[C_{braq}]}{dt} = k_u \cdot [C_W] + k_4 [C_{organos}] - (k_3 + k_e) \cdot [C_t] \quad (7)$$

$$\frac{d[C_{organos}]}{dt} = k_3 \cdot [C_{braq}] + k_{u,col} \cdot [C_{col}] - k_4 [C_{organos}] \quad (8)$$

$[C_{braq}]$  y  $[C_{organos}]$  son las concentraciones de Cu por peso seco de las branquias y resto de tejido,  $[C_W]$  es la concentración de Cu en el agua,  $[C_{col}]$  es la concentración de Cu acomplejada, unida a los ácidos húmicos.  $k_u$ ,  $k_{u,col}$ ,  $k_3$ ,  $k_4$  representan los coeficientes velocidad de captación de Cu desde el agua, coloide, branquias y resto de órganos respectivamente.

Este modelo describe las evidencias observadas de que el Cu acomplejado con materia orgánica natural en forma de coloides o agregados puede ser absorbido por el sistema digestivo del mejillón.

### 3.2.3. Conclusiones

Se ha realizado un estudio de los diferentes modelos de bioacumulación de contaminantes en organismos vivos marinos. Todos ellos, consideran que los procesos de captación y excreción de contaminantes hacia y desde el organismo, así como la transferencia de contaminantes entre diferentes órganos, obedece a cinéticas de orden 1.

Se plantean modelos que se diferencian en, i) las vías de captación del contaminante consideradas y en, ii) el número de compartimentos internos del organismo considerados, desde un único compartimento hasta diferentes compartimentos como branquias, aparato digestivo y diversos órganos internos. La utilización de uno u otro tipo de modelo depende de los objetivos específicos del estudio. También se incorpora un coeficiente de crecimiento en aquellos trabajos, que pretenden estudiar la influencia en el crecimiento de la presencia de contaminante.

Los modelos propuestos y los parámetros cinéticos obtenidos de los diferentes modelos para cada especie y contaminantes sirven como monitoreo de la contaminación en zonas costeras y permiten valorar la calidad del ecosistema. Así mismo, permiten predecir los valores de

contaminantes acumulados a lo largo del tiempo en los organismos en global o en sus diferentes compartimentos.

## **4. ESTUDIO DE LA BIOCONCENTRACIÓN DE Zn EN ALMEJAS DE LA ESPECIE RUDITAPES PHILIPPINARUM EN PRESENCIA DE UN PROTECTOR SOLAR COMERCIAL**

Como se ha comentado previamente, en la actualidad, existe un aumento significativo de la presencia de contaminantes emergentes en el medio marino. Entre los muchos químicos y contaminantes emergentes que ingresan al mar y causan efectos ecológicos adversos se encuentran los protectores solares. El aumento del turismo hace que aumente la presencia de estos productos en el medio marino y con ello los potenciales peligros para la ecología marina provocados por los filtros químicos UV, tanto orgánicos como inorgánicos, presentes en los filtros solares (Rodríguez-Romero et al., 2019; Sánchez-Quíles, 2015).

Al no haber encontrado ninguna publicación que modele la bioacumulación en organismos vivos a la liberación de ciertas cantidades de protector solar al medio acuático se propone abordar experimentalmente este aspecto en el presente TFG. Con el fin de evaluar el efecto de los metales presentes en los protectores solares en los organismos vivos marinos, en el presente trabajo fin de carrera se realiza el modelado de los resultados de experimentos de exposición de almejas de la especie *Ruditapes philippinarum* a un protector solar comercial con contenido en Zn. El objetivo de esta sección es modelar la cinética de bioconcentración de Zn en almejas de la especie *Ruditapes philippinarum* expuestas al protector solar comercial, con la finalidad de aumentar el conocimiento de los efectos adversos que la presencia de los protectores solares en el medio marino. Para ello se parte de la información obtenida en las secciones anteriores del presente TFG.

### **4.3.1. Experimentación y condiciones de operación**

La parte experimental descrita a continuación se realizó por parte del grupo de investigación GER de la Universidad de Cantabria en las instalaciones de la Universidad de Cádiz. Para realizar este estudio se seleccionó un protector solar comercial, cuyos principales ingredientes (es decir, filtros UV inorgánicos y orgánicos) proporcionados por la marca, su SPF y el formato (tipo de aplicación) de los protectores solares se describen en la Tabla 11.

**Tabla 11. Características del protector solar seleccionado: SPF (factor de protección), formato (tipo de aplicación), filtros UV inorgánicos y filtros UV orgánicos**

SPF	Formato	Filtros UV inorgánicos	Filtros UV orgánicos
50	Gel	ZnO (nano)	Etilhexilo
		TiO <sub>2</sub> (nano)	Metoxicinamato
			Octocrileno

Las almejas, una vez aclimatadas, se expusieron durante un período de 10 días a 4 concentraciones de protector solar diferentes: 5 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L, 200 mg/L. La exposición se realizó en tanques de 20 L con 15 individuos por tanque, a temperatura, fotoperiodo, salinidad y pH constantes, utilizando agua de mar filtrada. El agua fue renovada cada 2 días y se tomaron muestras por duplicado para análisis periódico.

Los resultados experimentales de concentración de Zn en las almejas se modelaron durante el desarrollo del presente TFG utilizando el software Aspen Custom Modeler (Bedford, Massachusetts, EE. UU.), que resuelve modelos rigurosos y estima parámetros simultáneamente. El coeficiente de correlación ( $R^2$ ), la desviación estándar ( $\sigma$ ), el coeficiente de variación (CV) y el error relativo y absoluto se utilizaron para verificar la validez del modelo. Los parámetros del modelo se ajustaron mediante un algoritmo NL2SOL para la minimización por mínimos cuadrados de la desviación entre los datos experimentales y teóricos.

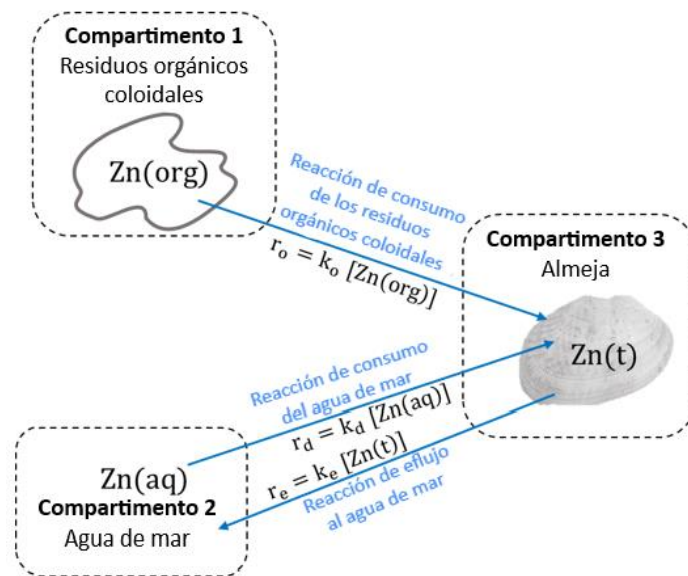
#### 4.3.2. Resultados y discusión

Los protectores solares en el agua de mar forman residuos coloidales estables que podrían incluir agregados macroscópicos, aglomerados y fracciones submicrónicas (Botta, C., 2011; Rodríguez-Romero et al., 2019). Las nanopartículas, los productos químicos orgánicos y los productos químicos inorgánicos de la formulación del protector solar pueden interactuar a través de varios procesos complejos en diferentes tiempos y condiciones de envejecimiento (Naasz et al., 2018; Labille et al., 2010; Goswami et al., 2010; Goswami et al., 2018; Amde, M. et al., 2017). El trabajo de Rodríguez-Romero et al., 2019 propone un modelo cinético para establecer el patrón de liberación y el aporte de metales traza y nutrientes inorgánicos del protector solar a las aguas costeras marinas. Consideran que los metales están contenidos principalmente dentro de la materia orgánica del protector solar; posteriormente, se liberan al agua de mar y finalmente, después de un período de envejecimiento, se pueden adsorber sobre el material orgánico formando una suspensión coloidal estable (Ficha en Anexo 7.3).

Para la descripción de la cinética de bioconcentración de Zn en almejas, se propone un modelo de tres compartimentos (Fig. 34). El modelo asume que el Zn del protector solar se distribuye en dos compartimentos en el agua de mar: Zn retenido en los residuos orgánicos coloidales del protector solar (Compartimento 1) y Zn soluble en agua de mar (Compartimento 2). El Zn de ambos compartimentos se puede transferir a las almejas (Compartimento 3). Las concentraciones de Zn en los compartimentos 1 y 2 se suponen constantes y con un impacto insignificante en la bioacumulación de Zn debido a su renovación periódica. Se considera una cinética de primer orden a la transferencia de masa de Zn entre los compartimentos propuestos, indicando el balance de masa a la concentración de Zn en la almeja como:

$$\frac{d[Zn(t)]}{dt} = k_d LC [Zn(aq)] + k_o SC [Zn(org)] - k_e [Zn(t)] \quad (9)$$

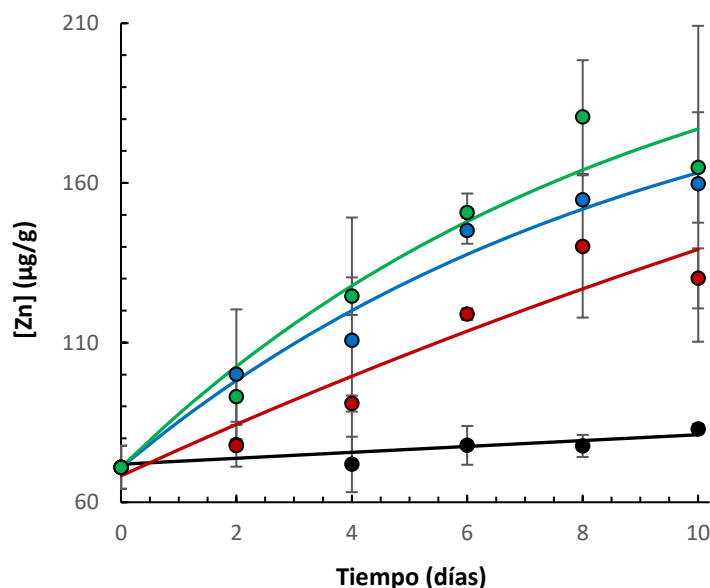
donde  $[Zn(org)]$ ,  $[Zn(aq)]$  and  $[Zn(t)]$  son las concentraciones de Zn en residuos coloidales orgánicos (compartimento 1), agua de mar (compartimento 2) y tejidos de organismos (compartimento 3) respectivamente;  $k_o$  y  $k_d$  son la coeficiente de la velocidad de liberación del residuo coloidal orgánico y el agua de mar ( $h^{-1}$ ) respectivamente;  $k_e$  es el coeficiente de eliminación al agua de mar ( $h^{-1}$ ), LC es la relación entre el volumen de agua de mar y la masa de tejido seco de las almejas ( $g\ g^{-1}$ ) y SC es la relación entre la masa de protector solar disponible y el tejido seco masa de las almejas ( $g\ g^{-1}$ ).



**Fig. 34.** Diagrama cinético del modelo compartimental para la bioconcentración de Zn del protector solar.  $k_o$ ,  $k_d$  and  $k_e$  son los coeficientes de velocidad de la ec. 9.

El coeficiente de la velocidad de absorción,  $k_u$ , se define como:  $k_u = k_d \cdot LC = k_d \cdot V/Mc$ . Donde  $V$  es el volumen de agua de mar (L) y  $Mc$  es la masa seca de almejas (g).  $Mc$  se calcula como el producto entre la masa seca promedio de almejas ( $0.411 \pm 0.0692$  g) y el número de almejas ( $n = 15$ ). Durante los experimentos, tanto el volumen de agua de mar como el número de almejas se mantienen constante, por lo que la relación  $LC$  permanece constante. Si se considera el protector solar como alimento, el coeficiente de absorción de Zn del residuo coloidal orgánico del protector solar se puede expresar como:  $k_o \cdot SC = IR \cdot AE/Mc$ , donde  $IR$  es la masa de residuo coloidal orgánico consumida por masa de almeja por tiempo y  $AE$  la eficiencia de asimilación de residuo orgánico coloidal en el sistema digestivo.

En la Figura 35 se muestra la evolución de la bioconcentración de Zn en las almejas. Como en otras investigaciones con bivalvos, se observa que la concentración de Zn bioacumulada en las almejas aumenta con el tiempo, sin apreciarse claramente una disminución a tiempos más altos, motivado por acercarse al estado estacionario. En la mayoría de los experimentos de laboratorio con bivalvos, la concentración tisular no alcanzó la saturación incluso con períodos de exposición de hasta dos meses (Borchardt, 1983; Riisgård et al., 1987; Beira, 2018; Sánchez-Marín et al., 2011).



**Fig. 35. Evolución de la bioconcentración de Zn en las almejas en presencia de diferentes concentraciones de protector solar. ● [protector solar] = 5 mg/L, ● [protector solar] = 50 mg/L, ● [protector solar] = 100 mg/L, ● [protector solar] = 200 mg/L. Las líneas corresponden a los resultados obtenidos con el modelo propuesto.**

El incremento de concentración de Zn después de las 10 h en  $\mu\text{g/g}$  fue: 9,24 para [protector solar] = 5 mg/L, 70,9 para [protector solar] = 50 mg/L, 92,3 para [protector solar] = 100 mg/L y 106 para [protector solar] = 200 mg/L. Por lo que se observa una velocidad de bioconcentración de Zn más pronunciada en el experimento a [protector solar] = 50 mg/L.

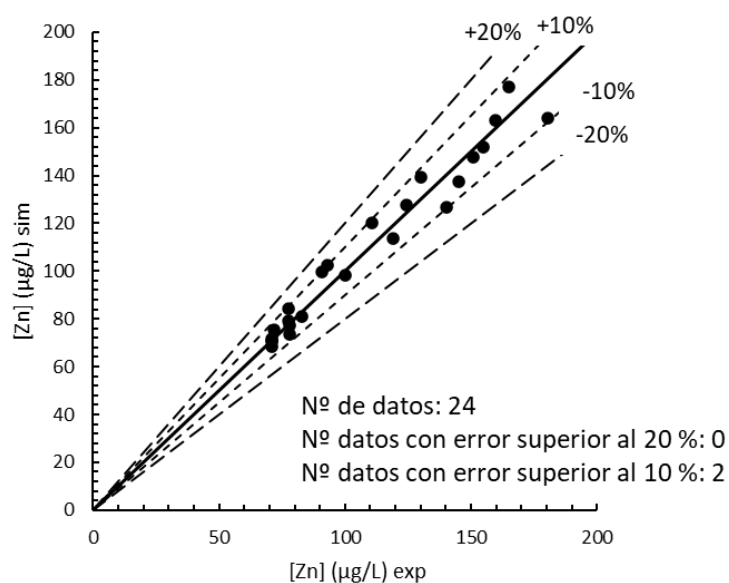
El modelo cinético propuesto (ec. 9) se aplica a los datos experimentales para describir y predecir la bioconcentración de Zn en las almejas en los experimentos de exposición al protector solar. La Figura 35 muestran los valores de bioconcentración de Zn obtenidos con el modelo. Los coeficientes cinéticos estimados y los valores estadísticos de ajuste se presentan en la Tabla 12.

**Tabla 12. Coeficientes de velocidad estimados y datos estadísticos para el modelado de la cinética de bioconcentración de Zn en las almejas**

[protector solar] (mg/L)	$k_d$ ( $\text{h}^{-1}$ )	$k_e$ ( $\text{h}^{-1}$ )	$k_o$ ( $\text{h}^{-1}$ )	$R^2$ (%)	DS ( $\mu\text{g/L}$ )	CV (%)
0	0,0000546	0	0	32.7	2.25	3.08
5	0,000130	0	0	60.2	3.15	4.12
50	0,00115	0.000225	0	90.1	10.2	9.65
100	0,00349	0.00104	0	97.3	6.44	5.21
200	0,00105	0.00363	0	94.2	11.5	8.80

El valor estimado de  $k_o = 0$  en todos los casos (Tabla 12), indica que no hay captación de Zn en los tejidos de las almejas a partir de residuos coloidales orgánicos. Varios estudios han demostrado que los metales en la fase coloidal pueden ser asimilados por los bivalvos marinos que se alimentan por filtración (Guo et al., 2001; Pan y Wang, 2002; Sanchez et al., 2016). Sin embargo, la captación de metales está controlada por las propiedades químicas y la especiación de los metales, las características físico-químicas de la materia orgánica, las interacciones metales-materia orgánica en el agua de mar (Guo et al., 2001; Beira, 2018), así como la especie biológica y las condiciones de contacto. La estabilidad del residuo coloidal orgánico, donde las nanopartículas, los productos químicos orgánicos y los productos químicos inorgánicos de la formulación del protector solar pueden interactuar a través de varios procesos complejos en diferentes tiempos y condiciones de envejecimiento (Rodríguez-Romero et al., 2019) es probablemente la razón de la insignificante velocidad de captación del Zn de la matriz orgánica compleja por parte de las almejas.

El coeficiente de correlación obtenido ( $R^2$ ) entre los valores experimentales y simulados por el modelo, teniendo en cuenta los 24 datos experimentales, es del 99,6 % lo que indica que el modelo propuesto permite describir correctamente la bioconcentración de Zn en almejas. La gráfica de paridad obtenida para la validación del modelo propuesto en términos de la bioacumulación de Zn se muestra en la Figura 36, en la cual se observa que todos los valores estimados con el modelo de bioconcentración de Zn se aproximan a los valores experimentales con errores inferiores al 20 % y solo dos están por encima del 10 %.



**Fig. 36. Gráfico de paridad de las bioconcentraciones de Zn experimentales frente a las simuladas con el modelo propuesto.**



## 5. CONCLUSIONES

El protector solar se ha convertido en un producto ampliamente utilizado por personas de todo el mundo tanto en la vida cotidiana como asociado al turismo de sol y playa. Desde su invención, ha evolucionado pasando por distintas etapas hasta lograr una protección óptima para todo el espectro UV con cada vez formulaciones más complejas.

Pese a esto, el protector solar sigue en constante evolución como producto comercial, buscando tanto una mayor protección contra la radiación UV en diversas condiciones de aplicación y uso, sino también tratando de ofrecer un producto ecológico y sostenible. Esto se debe a los recientes estudios realizados sobre impacto producido por la liberación de los diversos componentes del protector solar en el medio acuático.

Estos estudios han hecho que los gobiernos comiencen a elaborar distintas normativas con el fin de regular el uso y fabricación de los protectores limitando o llegando a prohibir el uso de ciertos componentes. Es aquí cuando el diseño de las formulaciones utilizadas adquiere importancia teniendo que combinar entre distintos tipos de filtros UV para que las prestaciones del producto se mantengan cumpliendo así las nuevas normativas.

Tras analizar las etiquetas de los productos existentes considerados respetuosos con el medioambiente se observa que no es del todo cierto ya que siguen conteniendo en su formulación este tipo de compuestos, aunque sea en concentraciones menores. No se trata de reducir la cantidad de compuesto utilizado sino de sustituir ese compuesto por otro de carácter natural o que no sea nocivo para el medio.

El presente TFG aborda el análisis de los estudios científicos realizados sobre la liberación y comportamiento de los componentes de los protectores solares en el medio acuático. Dichos trabajos se pueden clasificar en aquellos que analizan el comportamiento de los filtros solares en campo y aquellos que trabajan en condiciones de laboratorio. En estos trabajos se han observado una gran diversidad de los objetivos y de tipo de modelos planteados. Los trabajos de campo realizan un estudio de la presencia o evolución de componentes de los protectores solares al medio acuático y plantean diferentes tipos de modelos en función de los objetivos. Los modelos de Análisis de Flujo de Material (SFA), los Modelos de Flujo de Materia Probabilístico (PMFA) y los Modelos Hidrodinámicos (HM) se utilizan para la descripción de

los procesos de campo. Los modelos cinéticos (KM) describe los ensayos de laboratorio obteniendo resultados que alimentan de datos a los modelos de campo.

Los trabajos a escala de laboratorio se pueden dividir en tres grupos. Los que estudian la evolución de las propiedades físico-químicas de los protectores solares una vez que se incorporan al medio acuático. Los que modelan la fotodegradación de filtros solares orgánicos y por último, aquellos que estudian la cinética de liberación de los metales presentes en los protectores solares y la formación de nutrientes procedentes de la fotodegradación de los componentes orgánicos que presentan en su formulación nitrógeno y/o fósforo. Los estudios cinéticos analizados muestran que la fotólisis directa de los filtros solares es modelada como una cinética de pseudo-primer orden, mientras que la vía indirecta por reacción del filtro solar con especies reactivas de oxígeno (ROS) se describe como cinéticas de orden 2.

Los trabajos analizados sobre el efecto de los filtros solares sobre organismos acuáticos consideran que los procesos de captación y excreción de contaminantes hacia y desde el organismo, así como la transferencia de contaminantes entre diferentes órganos, obedece a cinéticas de orden 1. Se plantean modelos que se diferencian en, i) las vías de captación del contaminante consideradas y en, ii) el número de compartimentos internos del organismo considerados, desde un único compartimento hasta diferentes compartimentos como branquias, aparato digestivo y diversos órganos internos. La utilización de uno u otro tipo de modelo depende de los objetivos específicos del estudio. También se incorpora un coeficiente de crecimiento en aquellos trabajos, que pretenden estudiar la influencia en el crecimiento de la presencia de contaminante. Los parámetros cinéticos obtenidos de los diferentes modelos para cada especie y contaminantes sirven como monitoreo de la contaminación en zonas costeras y permiten valorar la calidad del ecosistema.

Hasta el momento, no hay publicado ningún estudio en el que se modele el efecto de la exposición de organismos vivos a una concentración de protector solar. El modelado propuesto sobre la bioacumulación de Zn en almejas realizado a partir de los experimentos realizados con un protector solar comercial obedece cinéticas de primer orden, obteniéndose los parámetros cinéticos que gobiernan el comportamiento del Zn en las condiciones objeto de estudio.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

- Abdelraheem, W. H. M., He, X., Duan, X., & Dionysiou, D. D. (2015). Degradation and mineralization of organic UV absorber compound 2-phenylbenzimidazole-5-sulfonic acid (PBSA) using UV-254nm/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Journal of Hazardous Materials*, 282, 233–240. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.07.041>
- Ahmed, M. B., Johir, M. A. H., Zhou, J. L., Ngo, H. H., Guo, W., & Sornalingam, K. (2017). Photolytic and photocatalytic degradation of organic UV filters in contaminated water. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 6, 85–92. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2017.06.010>
- Amde, M., Liu, J. fu, Tan, Z. Q., & Bekana, D. (2017). Transformation and bioavailability of metal oxide nanoparticles in aquatic and terrestrial environments. A review. *Environmental Pollution*, 230, 250–267. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.06.064>
- Arvidsson, R., Molander, S., & Sandén, B. A. (2012). Particle Flow Analysis: Exploring Potential Use Phase Emissions of Titanium Dioxide Nanoparticles from Sunscreen, Paint, and Cement. *Journal of Industrial Ecology*, 16(3), 343–351. <https://doi.org/10.1111/j.1530-9290.2011.00429.x>
- Auffan, M., Pedetour, M., Rose, J., Masion, A., Ziarelli, F., Borschneck, D., Chaneac, C., Botta, C., Chaurand, P., Labille, J., & Bottero, J. Y. (2010). Structural degradation at the surface of a TiO<sub>2</sub>-based nanomaterial used in cosmetics. *Environmental Science and Technology*, 44(7), 2689–2694. <https://doi.org/10.1021/es903757q>
- Benedé, J. L., Chisvert, A., Salvador, A., Sánchez-Quiles, D., & Tovar-Sánchez, A. (2014). Determination of UV filters in both soluble and particulate fractions of seawaters by dispersive liquid-liquid microextraction followed by gas chromatography-mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 812, 50–58. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2013.12.033>
- Botta, C., Labille, J., Auffan, M., Borschneck, D., Miche, H., Cabié, M., Masion, A., Rose, J., & Bottero, J. Y. (2011). TiO<sub>2</sub>-based nanoparticles released in water from commercialized sunscreens in a life-cycle perspective: Structures and quantities. *Environmental Pollution*, 159(6), 1543–1550. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.03.003>
- Bundschuh, M., Filser, J., Lüderwald, S., McKee, M. S., Metreveli, G., Schaumann, G. E., Schulz, R., & Wagner, S. (2018). Nanoparticles in the environment: where do we come from, where do we go to? *Environmental Sciences Europe*, 30(1). <https://doi.org/10.1186/s12302-018-0132-6>
- Casas-Beltrán, D. A., Febles-Moreno, K., Hernandez-Yac, E., Gallaher, C. M., Alvarado-Flores, J., Leal-Bautista, R. M., & Lenczewski, M. (2021). Impact of tourist behavior on the discharge of sunscreen contamination in aquatic parks, sinkholes, and beaches of the Mexican caribbean. *Applied Sciences (Switzerland)*, 11(15). <https://doi.org/10.3390/app11156882>
- Chen, B. C., Chen, W. Y., Ju, Y. R., Tsai, J. W., Jou, L. J., Singh, S., & Liao, C. M. (2011). Combining bioaccumulation and coping mechanism to enhance long-term site-specific risk assessment for zinc susceptibility of bivalves. *Chemosphere*, 84(5), 707–715. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.03.019>
- COLORSCIENCE. Prohibiciones compuestos protectores solares. [consulta: 17 febrero 2021]. Disponible en: <https://www.colorescience.com/blogs/blog/sunscreen-bans#:~:text=Palau%20is%20the%20first%20country,or%20purchased%20on%20its%20islands>
- DATA EUROPA, 2009. Lista con filtros UV permitidos en productos cosméticos en la UE. [consulta: 5 marzo 2021]. Disponible en: <https://data.europa.eu/data/datasets/cosmetic-ingredient-database-list-of-uv-filters-allowed-in-cosmetic-products?locale=en>

- de la Calle, I., Menta, M., Klein, M., & Séby, F. (2017). Screening of TiO<sub>2</sub> and Au nanoparticles in cosmetics and determination of elemental impurities by multiple techniques (DLS, SP-ICP-MS, ICP-MS and ICP-OES). *Talanta*, 171(January), 291–306. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.05.002>
- De Laurentiis, E., Minella, M., Sarakha, M., Marrese, A., Minero, C., Mailhot, G., Brigante, M., & Vione, D. (2013). Photochemical processes involving the UV absorber benzophenone-4 (2-hydroxy-4-methoxybenzophenone-5-sulphonic acid) in aqueous solution: Reaction pathways and implications for surface waters. *Water Research*, 47(15), 5943–5953. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.07.017>
- Donia, D. T., & Carbone, M. (2019). Fate of the nanoparticles in environmental cycles. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16(1), 583–600. <https://doi.org/10.1007/s13762-018-1960-z>
- ECFR, 2021. ELECTRONIC CODE OF FEDERAL REGULATIONS. Ingredientes activos permitidos en los protectores solares. [consulta: 19 febrero 2021]. Disponible en: [https://www.ecfr.gov/cgi-bin/text-idx?SID=af55c9360dd685cb0eee53dcdffe5b44&mc=true&node=se21.5.352\\_110&rgn=div8](https://www.ecfr.gov/cgi-bin/text-idx?SID=af55c9360dd685cb0eee53dcdffe5b44&mc=true&node=se21.5.352_110&rgn=div8)
- EL CEO, 2020. Impacto de la pandemia en la industria del cuidado personal. [consulta: 27 febrero 2021]. Disponible en: <https://elceo.com/negocios/categoria-de-cuidado-personal-va-al-alza-pese-al-impacto-de-la-pandemia-en-la-industria-de-belleza/>
- FDA, 2020. U.S FOOD & DRUG ADMINISTRATION. Radiación ultravioleta (UV) [consulta: 17 febrero 2021]. Disponible en: <https://www.fda.gov/radiation-emitting-products/tanning/ultraviolet-uv-radiation#:~:text=UVA%20rays%20have%20the%20longest,a%20small%20amount%20of%20UVB>
- FDA, 2019. U.S FOOD & DRUG ADMINISTRATION. Protector Solar. [consulta: 27 febrero 2021]. Disponible en: <https://www.fda.gov/drugs/understanding-over-counter-medicines/sunscreen-how-help-protect-your-skin-sun>
- FDA, 2017. U.S FOOD & DRUG ADMINISTRATION. Factor de Protección Solar (SPF) [consulta: 21 febrero 2021]. Disponible en: <https://www.fda.gov/about-fda/center-drug-evaluation-and-research-cder/sun-protection-factor-spf>
- Gondikas, A. P., Von Der Kammer, F., Reed, R. B., Wagner, S., Ranville, J. F., & Hofmann, T. (2014). Release of TiO<sub>2</sub> nanoparticles from sunscreens into surface waters: A one-year survey at the old danube recreational lake. *Environmental Science and Technology*, 48(10), 5415–5422. <https://doi.org/10.1021/es405596y>
- Gong, P., Yuan, H., Zhai, P., Xue, Y., Li, H., Dong, W., & Mailhot, G. (2015). Investigation on the degradation of benzophenone-3 by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 277, 97–103. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.078>
- Gottschalk, F., Sonderer, T., Scholz, R. W., & Nowack, B. (2009). Modeled environmental concentrations of engineered nanomaterials (TiO<sub>2</sub>, ZnO, Ag, CNT, fullerenes) for different regions. *Environmental Science and Technology*, 43(24), 9216–9222. <https://doi.org/10.1021/es9015553>
- Gottschalk, F., Sun, T., & Nowack, B. (2013). Environmental concentrations of engineered nanomaterials: Review of modeling and analytical studies. *Environmental Pollution*, 181, 287–300. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.06.003>
- Griscom, S. B., Fisher, N. S., & Luoma, S. N. (2002). Kinetic modeling of Ag, Cd and Co

- bioaccumulation in the clam *Macoma balthica*: Quantifying dietary and dissolved sources. *Marine Ecology Progress Series*, 240(1), 127–141. <https://doi.org/10.3354/meps240127>
- Guo, L., Hunt, B. J., Santschi, P. H., & Ray, S. M. (2001). Effect of dissolved organic matter on the uptake of trace metals by American oysters. *Environmental Science and Technology*, 35(5), 885–893. <https://doi.org/10.1021/es001758l>
- INGREDIENTS TRENDS AND INNOVATION IN SUN. (2017). July.
- Ji, Y., Zhou, L., Ferronato, C., Salvador, A., Yang, X., & Chovelon, J. M. (2013). Degradation of sunscreen agent 2-phenylbenzimidazole-5-sulfonic acid by TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Kinetics, photoproducts and comparison to structurally related compounds. *Applied Catalysis B: Environmental*, 140–141, 457–467. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.04.046>
- Ji, Y., Zhou, L., Zhang, Y., Ferronato, C., Brigante, M., Mailhot, G., Yang, X., & Chovelon, J. M. (2013). Photochemical degradation of sunscreen agent 2-phenylbenzimidazole-5-sulfonic acid in different water matrices. *Water Research*, 47(15), 5865–5875. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.07.009>
- Jing, J., Liu, M., Colvin, V. L., Li, W., & Yu, W. W. (2011). Photocatalytic degradation of nitrogen-containing organic compounds over TiO<sub>2</sub>. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 351, 17–28. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2011.10.002>
- Johnson, A. C., Bowes, M. J., Crossley, A., Jarvie, H. P., Jurkschat, K., Jürgens, M. D., Lawlor, A. J., Park, B., Rowland, P., Spurgeon, D., Svendsen, C., Thompson, I. P., Barnes, R. J., Williams, R. J., & Xu, N. (2011). An assessment of the fate, behaviour and environmental risk associated with sunscreen TiO<sub>2</sub> nanoparticles in UK field scenarios. *Science of the Total Environment*, 409(13), 2503–2510. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.03.040>
- Kotnik, K., Kosjek, T., Žegura, B., Filipič, M., & Heath, E. (2016). Photolytic fate and genotoxicity of benzophenone-derived compounds and their photodegradation mixtures in the aqueous environment. *Chemosphere*, 147, 114–123. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.12.068>
- Labille, J., Catalano, R., Slomberg, D., Motellier, S., Pinsino, A., Hennebert, P., Santaella, C., & Bartolomei, V. (2020). Assessing Sunscreen Lifecycle to Minimize Environmental Risk Posed by Nanoparticulate UV-Filters – A Review for Safer-by-Design Products. *Frontiers in Environmental Science*, 8(July), 1–25. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2020.00101>
- Labille, J., Feng, J., Botta, C., Borschneck, D., Sammut, M., Cabie, M., Auffan, M., Rose, J., & Bottero, J. Y. (2010). Aging of TiO<sub>2</sub> nanocomposites used in sunscreen. Dispersion and fate of the degradation products in aqueous environment. *Environmental Pollution*, 158(12), 3482–3489. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.02.012>
- Landrum, P. F., Lydy, M. J., & Lee, H. (1992). Toxicokinetics in aquatic systems: Model comparisons and use in hazard assessment. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 11(12), 1709–1725. <https://doi.org/10.1002/etc.5620111205>
- Lee, J. H., Birch, G. F., Cresswell, T., Johansen, M. P., Adams, M. S., & Simpson, S. L. (2015). Dietary ingestion of fine sediments and microalgae represent the dominant route of exposure and metal accumulation for Sydney rock oyster (*Saccostrea glomerata*): A biokinetic model for zinc. *Aquatic Toxicology*, 167, 46–54. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2015.07.020>
- Li, Y., Qiao, X., Zhou, C., Zhang, Y. nan, Fu, Z., & Chen, J. (2016). Photochemical transformation of sunscreen agent benzophenone-3 and its metabolite in surface freshwater and seawater. *Chemosphere*, 153, 494–499. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.03.080>

- Liang, J., Hao, C., Yu, K., & Li, Y. (2016). Excellent photocatalytic performance of cobalt-doped titanium dioxide nanotubes under ultraviolet light. *Nanomaterials and Nanotechnology*, 6, 1–5. <https://doi.org/10.1177/1847980416680808>
- Lindo-Atichati, D., Montero, P., Rodil, R., Quintana, J. B., & Miró, M. (2019). Modeling Dispersal of UV Filters in Estuaries. *Environmental Science and Technology*, 53(3), 1353–1363. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b03725>
- Liu, X., Chen, G., Erwin, J. G., Adam, N. K., & Su, C. (2013). Release of phosphorous impurity from TiO<sub>2</sub> anatase and rutile nanoparticles in aquatic environments and its implications. *Water Research*, 47(16), 6149–6156. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.07.034>
- Liu, X., Chen, G., Erwin, J. G., & Su, C. (2014). Silicon impurity release and surface transformation of TiO<sub>2</sub> anatase and rutile nanoparticles in water environments. *Environmental Pollution*, 184, 570–578. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.10.011>
- Low, G. K. C., McEvoy, S. R., & Matthews, R. W. (1991). Formation of Nitrate and Ammonium Ions in Titanium Dioxide Mediated Photocatalytic Degradation of Organic Compounds Containing Nitrogen Atoms. *Environmental Science and Technology*, 25(3), 460–467. <https://doi.org/10.1021/es00015a013>
- Lu, G. Y., Ke, C. H., Zhu, A., & Wang, W. X. (2017). Oyster-based national mapping of trace metals pollution in the Chinese coastal waters. *Environmental Pollution*, 224, 658–669. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.02.049>
- Lu, G., Zhu, A., Fang, H., Dong, Y., & Wang, W. X. (2019). Establishing baseline trace metals in marine bivalves in China and worldwide: Meta-analysis and modeling approach. *Science of the Total Environment*, 669, 746–753. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.164>
- Lu, H., Dong, H., Fan, W., Zuo, J., & Li, X. (2017). Aging and behavior of functional TiO<sub>2</sub> nanoparticles in aqueous environment. *Journal of Hazardous Materials*, 325, 113–119. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.11.013>
- Lv, J., Li, D., Luo, L., Wu, T., & Zhang, S. (2017). Molecular transformation of natural and anthropogenic dissolved organic matter under photo-irradiation in the presence of nano TiO<sub>2</sub>. *Water Research*, 125, 201–208. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.08.051>
- Ma, Y., & Yoo, J. (2021). History of sunscreen: An updated view. *Journal of Cosmetic Dermatology*, 20(4), 1044–1049. <https://doi.org/10.1111/jocd.14004>
- MADE HOW, 2021. Fabricación del protector solar. [consulta: 18 junio 2021]. Disponible en: <http://www.madehow.com/Volume-2/Sunscreen.html>
- Mao, L., Meng, C., Zeng, C., Ji, Y., Yang, X., & Gao, S. (2011). The effect of nitrate, bicarbonate and natural organic matter on the degradation of sunscreen agent p-aminobenzoic acid by simulated solar irradiation. *Science of the Total Environment*, 409(24), 5376–5381. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.09.012>
- Miklos, D. B., Remy, C., Jekel, M., Linden, K. G., Drewes, J. E., & Hübner, U. (2018). Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. *Water Research*, 139, 118–131. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.042>
- Miller, R. J., Bennett, S., Keller, A. A., Pease, S., & Lenihan, H. S. (2012). TiO<sub>2</sub> nanoparticles are phototoxic to marine phytoplankton. *PLoS ONE*, 7(1). <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0030321>
- Naasz, S., Altenburger, R., & Kühnel, D. (2018). Environmental mixtures of nanomaterials and

- chemicals: The Trojan-horse phenomenon and its relevance for ecotoxicity. *Science of the Total Environment*, 635, 1170–1181. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.180>
- NATURITAS, 2021 A. Características del spray solar de Alga Maris. [consulta: 10 junio 2021]. Disponible en: [https://www.naturitas.es/p/cosmetica-e-higiene/cuidado-corporal/proteccion-solar/spray-solar-cara-cuerpo-spf30-alga-maris-100-ml-de-crema-laboratoires-de-biarritz?gclid=EAlaIQobChMI3rW7oLay8QIVPwwGAB2X8ABNEAQYASABEgJXsPD\\_BwE](https://www.naturitas.es/p/cosmetica-e-higiene/cuidado-corporal/proteccion-solar/spray-solar-cara-cuerpo-spf30-alga-maris-100-ml-de-crema-laboratoires-de-biarritz?gclid=EAlaIQobChMI3rW7oLay8QIVPwwGAB2X8ABNEAQYASABEgJXsPD_BwE)
- NATURITAS 2021 B. Características del spray solar niños y adultos Eco de Anthyllis. [consulta: 10 junio 2021]. Disponible en: <https://www.naturitas.es/p/cosmetica-e-higiene/cuidado-corporal/proteccion-solar/spray-solar-ninos-y-adultos-eco-spf-30-100-ml-anthyllis>
- Nowack, B., & Mueller, N. C. (2008). Exposure modeling of engineered nanoparticles in the environment. *EMPA Activities*, 41(2008–2009), 63.
- O'Mara, K., Adams, M., Burford, M. A., Fry, B., & Cresswell, T. (2019). Uptake and accumulation of cadmium, manganese and zinc by fisheries species: Trophic differences in sensitivity to environmental metal accumulation. *Science of the Total Environment*, 690, 867–877. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.016>
- Pan, K., & Wang, W. X. (2008). Allometry of cadmium and zinc concentrations and bioaccumulation in the scallop *Chlamys nobilis*. *Marine Ecology Progress Series*, 365(1990), 115–126. <https://doi.org/10.3354/meps07451>
- Periáñez, R. (2009). Environmental modelling in the Gulf of Cadiz: Heavy metal distributions in water and sediments. *Science of the Total Environment*, 407(10), 3392–3406. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.01.023>
- Piccinino, D., Capecchi, E., Tomaino, E., Gabellone, S., Gigli, V., Avitabile, D., & Saladino, R. (2021). Nano-structured lignin as green antioxidant and uv shielding ingredient for sunscreen applications. *Antioxidants*, 10(2), 1–19. <https://doi.org/10.3390/antiox10020274>
- Rand, L. N., Bi, Y., Poustie, A., Bednar, A. J., Hanigan, D. J., Westerhoff, P., & Ranville, J. F. (2020). Quantifying temporal and geographic variation in sunscreen and mineralogic titanium-containing nanoparticles in three recreational rivers. *Science of the Total Environment*, 743, 140845. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140845>
- Reinfelder, J. R., Fisher, N. S., Luoma, S. N., Nichols, J. W., & Wang, W. X. (1998). Trace element trophic transfer in aquatic organisms: A critique of the kinetic model approach. *Science of the Total Environment*, 219(2–3), 117–135. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(98\)00225-3](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(98)00225-3)
- Reinfelder, J. R., Wang, W. X., Luoma, S. N., & Fisher, N. S. (1997). Assimilation efficiencies and turnover rates of trace elements in marine bivalves: A comparison of oysters, clams and mussels. *Marine Biology*, 129(3), 443–452. <https://doi.org/10.1007/s002270050185>
- Rodríguez-Romero, A., Ruiz-Gutiérrez, G., Viguri, J. R., & Tovar-Sánchez, A. (2019). Sunscreens as a New Source of Metals and Nutrients to Coastal Waters. *Environmental Science and Technology*, 53(17), 10177–10187. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b02739>
- Sakkas, V. A., Giokas, D. L., Lambropoulou, D. A., & Albanis, T. A. (2003). Aqueous photolysis of the sunscreen agent octyl-dimethyl-p-aminobenzoic acid: Formation of disinfection byproducts in chlorinated swimming pool water. *Journal of Chromatography A*, 1016(2), 211–222. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(03\)01331-1](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(03)01331-1)
- Sánchez-Marín, P., Aierbe, E., Lorenzo, J. I., Mubiana, V. K., Beiras, R., & Blust, R. (2016). Dynamic modeling of copper bioaccumulation by *Mytilus edulis* in the presence of humic acid aggregates. *Aquatic Toxicology*, 178(2016), 165–170.



<https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2016.07.021>

Sánchez-Quiles, D., & Tovar-Sánchez, A. (2014). Sunscreens as a source of hydrogen peroxide production in coastal waters. *Environmental Science and Technology*, 48(16), 9037–9042. <https://doi.org/10.1021/es5020696>

Sánchez-Quiles, D., & Tovar-Sánchez, A. (2015). Are sunscreens a new environmental risk associated with coastal tourism? *Environment International*, 83, 158–170. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2015.06.007>

SB2571, 2018. HAWAII. 1 de julio de 2018, por el que se prohíbe la venta, oferta de venta o distribución en el Estado de cualquier protector solar que contenga oxibenzona u octinoxato, o ambos, sin receta emitida por un proveedor de atención médica autorizado para preservar los ecosistemas marinos. [consulta: 17 febrero 2021]. Disponible en: [https://www.capitol.hawaii.gov/session2018/bills/SB2571\\_CD1\\_.pdf](https://www.capitol.hawaii.gov/session2018/bills/SB2571_CD1_.pdf)

Sendra, M., Sánchez-Quiles, D., Blasco, J., Moreno-Garrido, I., Lubián, L. M., Pérez-García, S., & Tovar-Sánchez, A. (2017). Effects of TiO<sub>2</sub> nanoparticles and sunscreens on coastal marine microalgae: Ultraviolet radiation is key variable for toxicity assessment. *Environment International*, 98, 62–68. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.09.024>

Slomberg, D. L., Catalano, R., Bartolomei, V., & Labille, J. (2021). Release and fate of nanoparticulate TiO<sub>2</sub> UV filters from sunscreen: Effects of particle coating and formulation type. *Environmental Pollution*, 271(December). <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.116263>

SOLBARI, 2021. Invención del protector solar. [consulta: 20 febrero 2021]. Disponible en: <https://www.solbari.com/blogs/solbari-blog/who-invented-sunscreen#:~:text=Blake%20Milton%2C%20a%20chemist%20from,first%20commercial%20sunscreen%20in%201932>

Tovar-Sánchez, A., Sánchez-Quiles, D., Basterretxea, G., Benedé, J. L., Chisvert, A., Salvador, A., Moreno-Garrido, I., & Blasco, J. (2013). Sunscreen Products as Emerging Pollutants to Coastal Waters. *PLoS ONE*, 8(6). <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0065451>

Tovar-Sanchez, A., Sparaventi, E., Gaudron, A., & Rodriguez-Romero, A. (2020). A new approach for the determination of sunscreen levels in seawater by ultraviolet absorption spectrophotometry. *PLoS ONE*, 15(12 December), 1–10. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0243591>

UE. 1976. 76/768/EEC, de 27 de julio de 1976, por el que se recoge la normativa relacionada con los productos cosméticos de los Países Miembros. [consulta: 19 febrero 2021]. Disponible en: <https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CONSLEG:1976L0768:20100301:-en:PDF>. [https://www.idun-nature.com/blog/wp-content/uploads/2014/07/lista\\_filtrosUV.pdf](https://www.idun-nature.com/blog/wp-content/uploads/2014/07/lista_filtrosUV.pdf)

Vidal-Liñán, L., Villaverde-de-Sáa, E., Rodil, R., Quintana, J. B., & Beiras, R. (2018). Bioaccumulation of UV filters in *Mytilus galloprovincialis* mussel. *Chemosphere*, 190, 267–271. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.09.144>

Vione, D., Caringella, R., De Laurentiis, E., Pazzi, M., & Minero, C. (2013a). Phototransformation of the sunlight filter benzophenone-3 (2-hydroxy-4-methoxybenzophenone) under conditions relevant to surface waters. *Science of the Total Environment*, 463–464, 243–251. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.05.090>

Vione, D., Caringella, R., De Laurentiis, E., Pazzi, M., & Minero, C. (2013b). Phototransformation of the sunlight filter benzophenone-3 (2-hydroxy-4-methoxybenzophenone) under conditions relevant to surface waters. *Science of the Total Environment*, 463–464, 243–251.



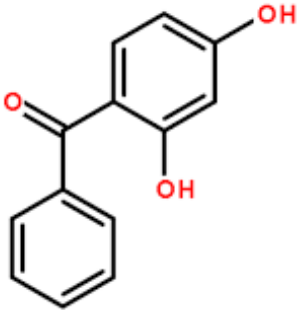
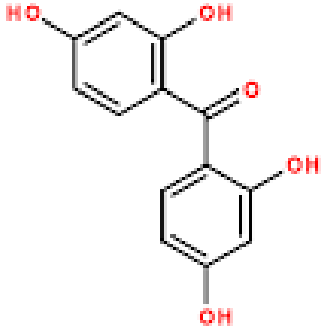
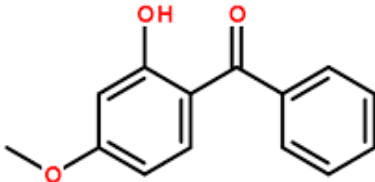
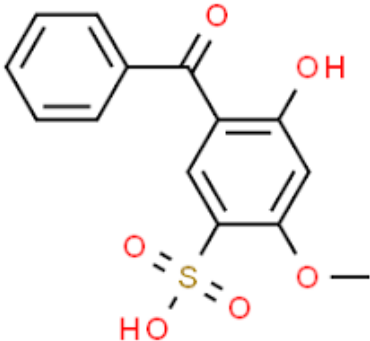
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.05.090>

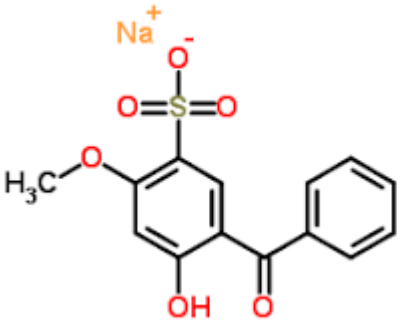
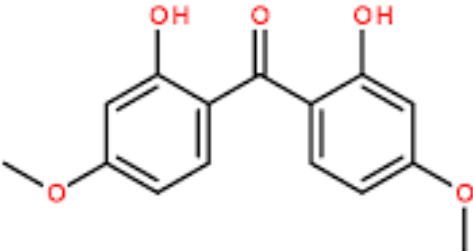
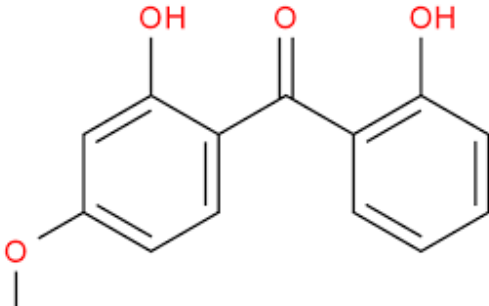
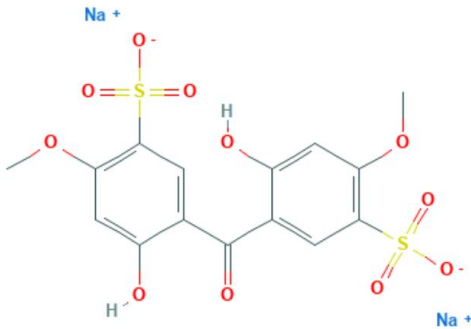
- Wakefield, G., Lipscomb, S., Holland, E., and Knowland, J. (2004). The effects of manganese doping on UVA absorption and free radical generation of micronised titanium dioxide and its consequences for the photostability of UVA absorbing organic sunscreen components. *Photochem. Photobiol. Sci.* 3, 648–652.
- Wang, W. X., & Lu, G. (2017). Heavy Metals in Bivalve Mollusks. In *Chemical Contaminants and Residues in Food: Second Edition* (Issue June). <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100674-0.00021-7>
- Wangl, W.-X., Ish Her ', N. S., & ~ U O M, S. N. (1996). *MARINE ECOLOGY PROGRESS SERIES Mar Ecol Prog Ser Kinetic determinations of trace element bioaccumulation in the mussel Mytilus edulis. Phillips 1980.*
- Watkins, Y. S. D., & Sallach, J. B. (2021). Investigating the exposure and impact of chemical UV filters on coral reef ecosystems: Review and research gap prioritization. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 00(00), 1–15. <https://doi.org/10.1002/ieam.4411>
- Yap, C. K., Ismail, A., Tan, S. G., & Omar, H. (2003). Accumulation, depuration and distribution of cadmium and zinc in the green-lipped mussel *Perna viridis* (Linnaeus) under laboratory conditions. *Hydrobiologia*, 498, 151–160. <https://doi.org/10.1023/A:1026221930811>
- Zachariadis, G. A., & Sahanidou, E. (2009). Multi-element method for determination of trace elements in sunscreens by ICP-AES. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 50(3), 342–348. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2009.05.003>
- Zheng, Y., & Nowack, B. (2021). Size-specific, dynamic, probabilistic material flow analysis of titanium dioxide releases into the environment. *Environmental Science and Technology*, 55(4), 2392–2402. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c07446>
- Zhou, L., Ji, Y., Zeng, C., Zhang, Y., Wang, Z., & Yang, X. (2013). Aquatic photodegradation of sunscreen agent p-aminobenzoic acid in the presence of dissolved organic matter. *Water Research*, 47(1), 153–162. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.09.045>
- Zmozinski, A. V., Pretto, T., Borges, A. R., Duarte, Á. T., & Vale, M. G. R. (2016). Determination of Pb and Cr in sunscreen samples by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct analysis. *Microchemical Journal*, 128, 89–94. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2016.03.020>

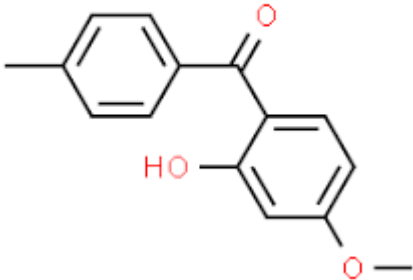
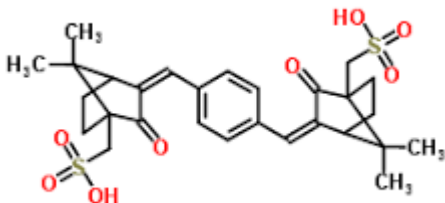
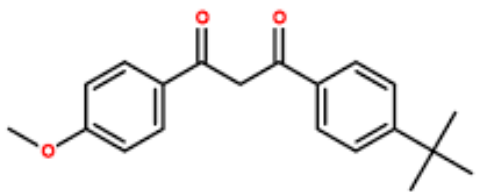
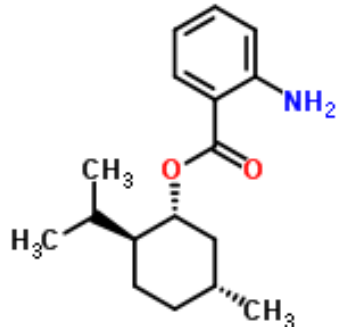
## 7. ANEXOS

### 7.1. Tipos de filtros UV, formulaciones moleculares y estructurales

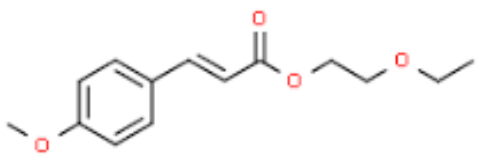
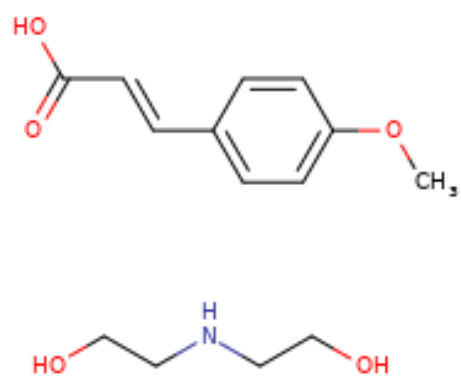
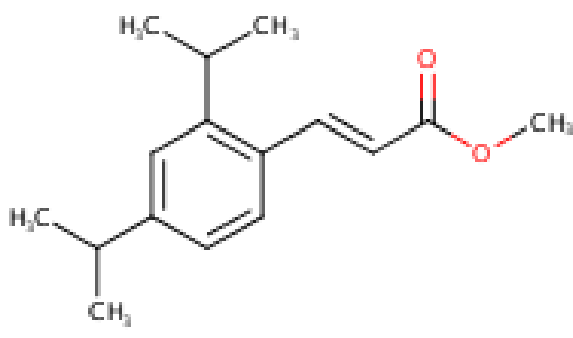
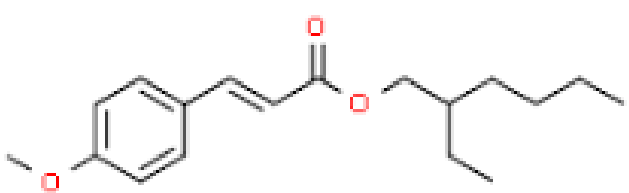
#### Filtros orgánicos UVA

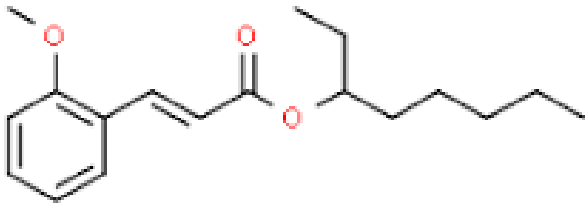
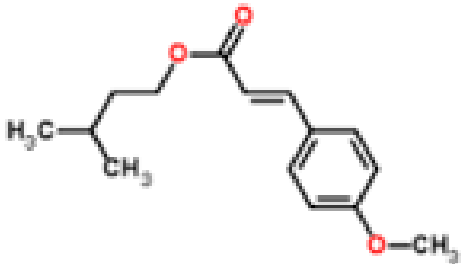
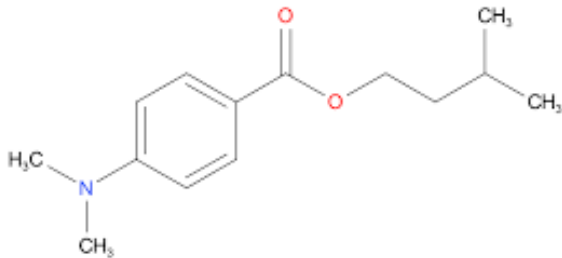
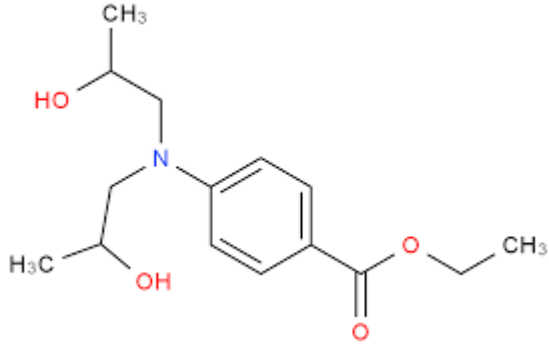
Benzofenonas	
<b>Benzofenona-1</b>	<b>C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub></b>
	
<b>Benzofenona-2</b>	<b>C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub></b>
	
<b>Benzofenona-3 (Oxibenzona)</b>	<b>C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub></b>
	
<b>Benzofenona-4 (Sulisobenzona)</b>	<b>C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>S</b>
	

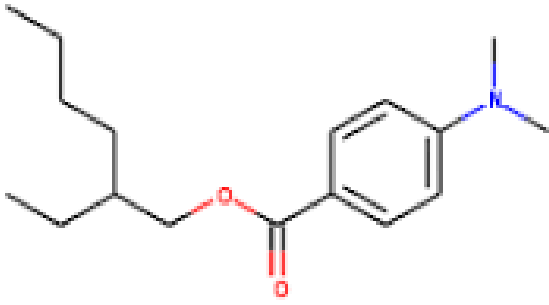
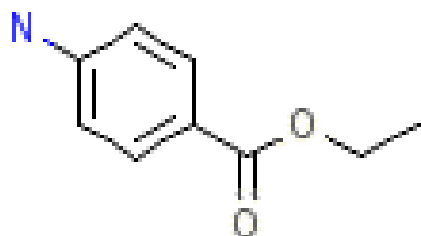
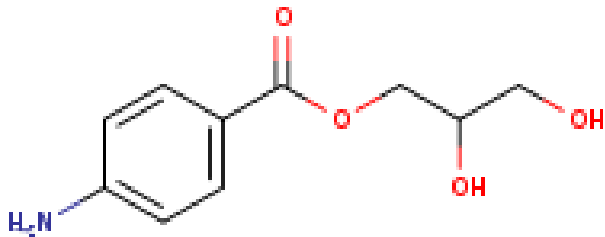
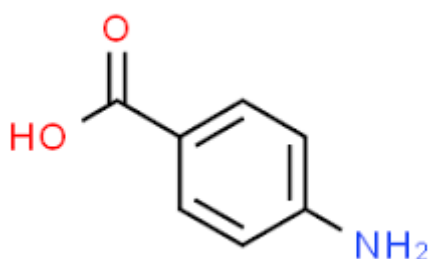
<b>Benzofenona-5</b>	<b>C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>Na</b>
	
<b>Benzofenona-6</b>	<b>C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub></b>
	
<b>Benzofenona-8</b>	<b>C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub></b>
	
<b>Benzofenona-9</b>	<b>C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>11</sub>S<sub>2</sub>2Na</b>
	

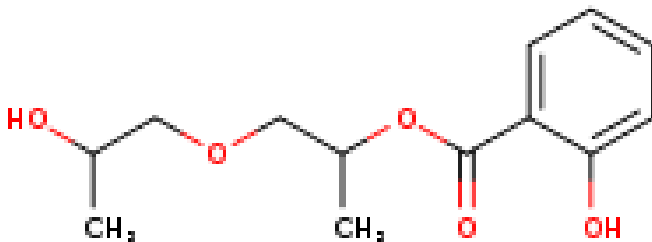
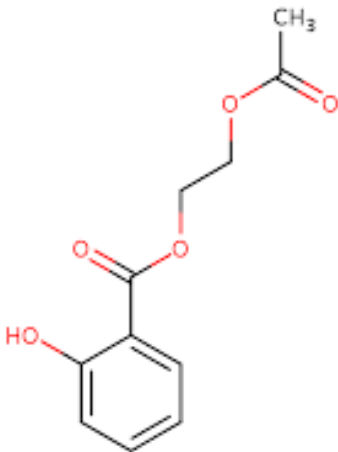
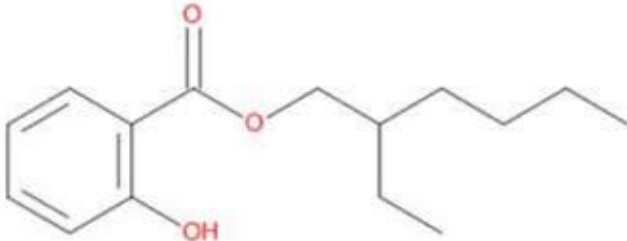
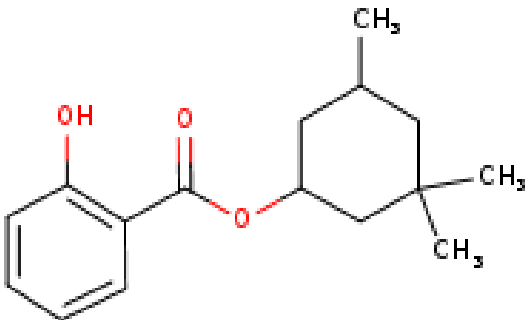
Benzofenona-10	$C_{15}H_{14}O_3$
	
Derivados del alcanfor	
Ecamsule	$C_{25}H_{34}O_8S_2$
	
Dibenzoilmetanos	
Avobenzona	$C_{20}H_{22}O_3$
	
Antranilatos	
Antranilato de metilo (Meradimato)	$C_{17}H_{25}NO_2$
	

Filtros orgánicos UVB

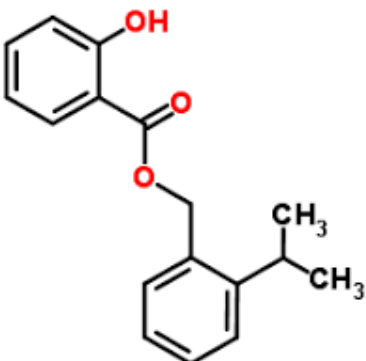
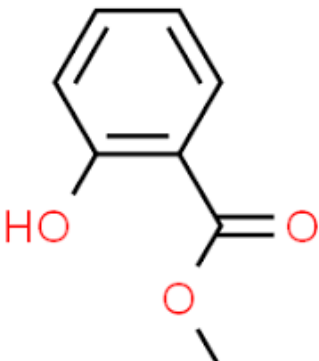
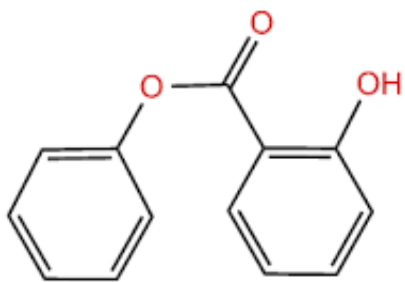
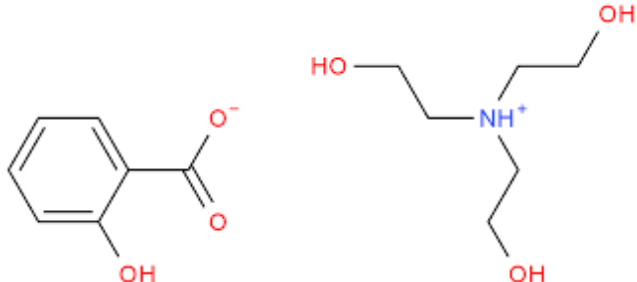
Cinamatos	
<b>Cinoxato</b>	<b>C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub></b>
	
<b>DEA-Metoxicinamato</b>	<b>C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>5</sub></b>
	
<b>Cinamato de metilo de diisopropilo</b>	<b>C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub></b>
	
<b>Octinoxato</b>	<b>C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub></b>
	

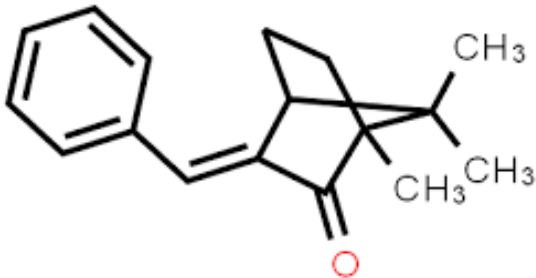
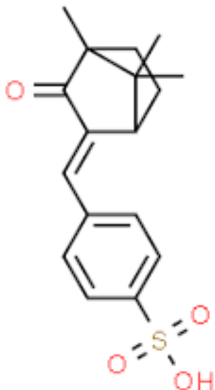
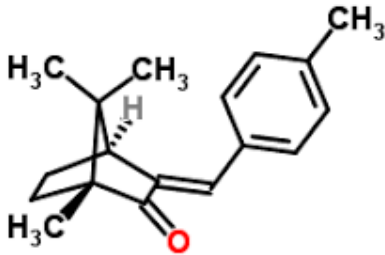
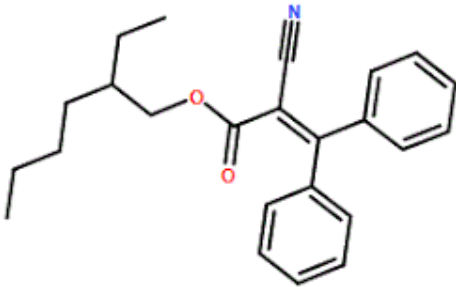
<b>Metoxicinamato de etilo</b>	<b>C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub></b>
	
<b>Amiloxato</b>	<b>C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub></b>
	
<b>Acidos p-aminobenzoicos (PABAs)</b>	
<b>Padimate A</b>	<b>C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub></b>
	
<b>Roxadimato</b>	<b>C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>4</sub></b>
	

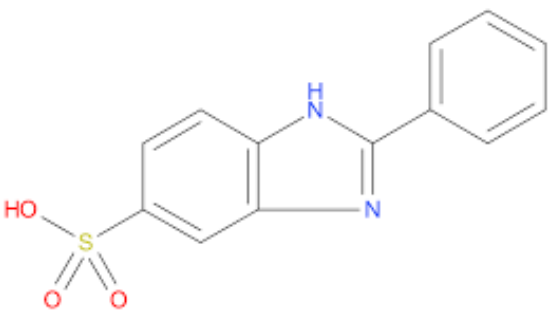
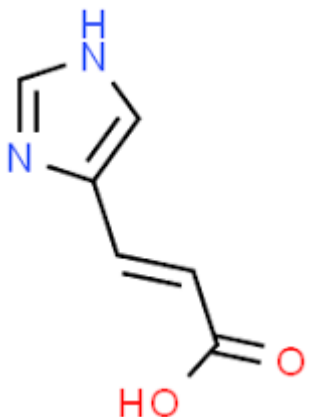
Padimato O	$C_{17}H_{27}NO_2$
	
Anesthesin	$C_9H_{11}NO_2$
	
Lisadimato	$C_{10}H_{13}NO_4$
	
PABA	$C_7H_7NO_2$
	

Salicilatos	
Salicilato de dipropilenglicol	$C_{13}H_{18}O_4$
	
Salicilato de etilenglicol	$C_9H_{10}O_5$
	
Salicilato de octilo	$C_{15}H_{22}O_3$
	
Homosalato	$C_{16}H_{22}O_3$
	





Salicilato de isopropilbenceno	$C_{16}H_{16}O_3$
	
Salicilato de metilo	$C_8H_8O_3$
	
Salicilato de fenilo	$C_{13}H_{10}O_3$
	
Salicilato TEA	$C_{13}H_{21}O_6N$
	

Derivados del alcanfor	
Alcanfor de 3-bencilideno	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> O
	
Mexoryl SL	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> O <sub>4</sub>
	
Alcanfor de 4-metilbencilideno	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> O
	
Otros	
Octocrileno	C <sub>24</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>2</sub>
	

Ensulizol	$C_{13}H_{10}N_2O_3S$
	
Ácido urocánico	$C_6H_7N_2O_2$
	

## I.II. Filtros inorgánicos

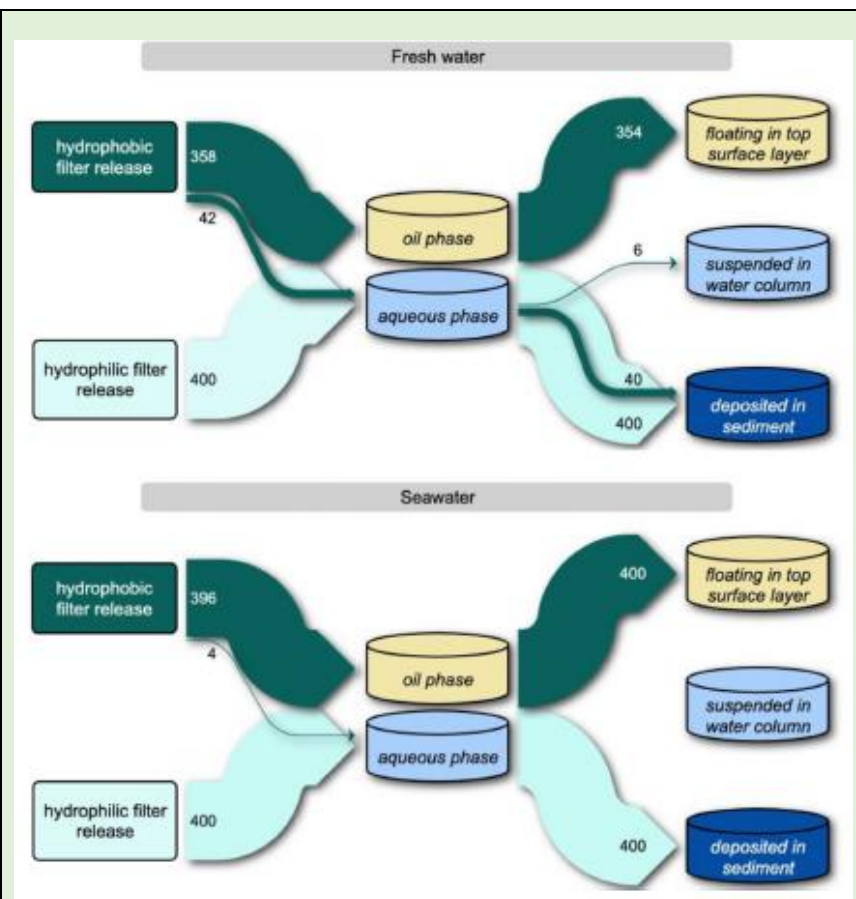
Dióxido de titanio	$TiO_2$
	
Óxido de zinc	$ZnO$
	

## 7.2. Fichas modelo de recogida de información de liberación de especies químicas desde las cremas solares al medio circundante

Tabla 8. Ficha modelo de recogida de información sobre modelado de liberación de especies químicas desde las cremas solares al agua

ASPECTOS GLOBALES	
Referencia	Se recoge en la sección de Bibliografía del presente TFG (Autor et al., año).
Título	Título original del artículo en cuestión
Objetivo	Objetivo principal y objetivos secundarios del estudio.
Escala del estudio	En laboratorio / En campo (río, estuario, playa, mar).
¿Qué modelan/ estudian?	Se indican los grupos de compuestos (Metales, Nutrientes, Filtros orgánicos, Nanopartículas...) así como los elementos y/o compuestos individuales (Al, Cd, Ti, SiO <sub>2</sub> , P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , ...)
CONDICIONES DE OPERACIÓN	
Agua	Tipo y origen del agua utilizada (marina natural o sintética, de río, destilada). Zona de recogida del agua o de realización del experimento.
Crema Solar / Compuestos añadidos	Tipo de crema y características o bien los compuestos químicos añadidos para su estudio.
Estimación de entrada de elementos desde la crema al medio	Se indican las suposiciones (y/o medidas en campo) realizadas para determinar la posible concentración de compuestos en el medio natural: Bañistas, crema aplicada, número de baños al día.... → Concentraciones esperables y/o medidas en agua.
Concentración inicial de los elementos modelados en la crema y/o en el agua y/o en la disolución preparada	Se muestra la información disponible sobre la concentración de compuestos (tanto a estudiar como los no estudiados en el artículo): - Presentes en la crema solar, es decir contenido - Presentes en el agua inicialmente utilizada - Iniciales del experimento. Estas pueden ser varias dado que el artículo puede estudiar diversas concentraciones iniciales
Luz UV	Se indican las condiciones de luz utilizada (natural o lámpara), la longitud de onda, si se realizan experimentos sin luz.
Temperatura	Se indica la T de trabajo, si esta se mantiene constante o no
Tiempo de los experimentos	Se indican los tiempos a los que se realizan análisis para determinar la cinética, así como el tiempo máximo de experimentación.
Otras condiciones	Tipo de agitación, otros.
MODELADO MATEMATICO	
Tipo de modelado y mecanismos que contempla: Reacción completa, reacciones de equilibrio, disolución, adsorción, adsorción reactiva....	Se indican los mecanismos que se estudian para explicar la movilidad de elementos y compuestos. Si se contemplan reacciones se indica el orden de reacción o las constantes de equilibrio. Así mismo se indican las ecuaciones matemáticas que explican estos mecanismos y el significado de los términos que contemplan dichas ecuaciones.
Esquema de los procesos propuestos por el modelo	Se indican de forma gráfica los mecanismos propuestos y/o estudiados. Así mismo se indican los esquemas generales y los mecanismos propuestos.
RESULTADOS OBTENIDOS	
Resultados	Se indican los principales resultados obtenidos relacionados con el modelo
Grado de ajuste del modelo	Se indica el grado de ajuste obtenido tanto de forma cualitativa (Bueno, aceptable,...) como de forma cuantitativa, indicando los parámetros matemáticos de ajuste mostrados en el artículo (R <sup>2</sup> , desviaciones standard...)
Predicciones del modelo	Concentraciones que predice el modelo, o el aumento de concentraciones.
CONCLUSIONES	
Principales conclusiones globales del artículo	Se indican las principales conclusiones del artículo.

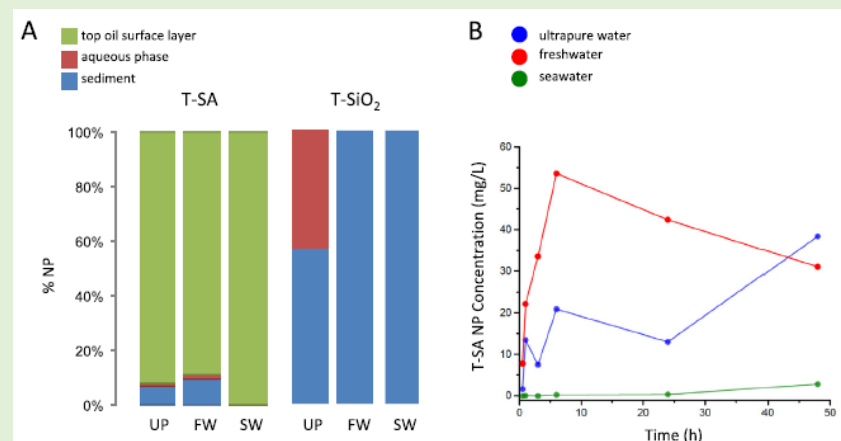
ASPECTOS GLOBALES																			
Referencia	(Slomberg et al., 2021)																		
Título	Release and fate of nanoparticulate TiO <sub>2</sub> UV filters from sunscreen: Effects of particle coating and formulation type																		
Objetivo	(1) Estudio para dos tipos de NPs de TiO <sub>2</sub> comerciales de la estabilidad en la columna de agua, evaluación de la fotopasivación frente al envejecimiento y de la generación de ROS.																		
Escala del estudio	Laboratorio																		
¿Qué modelan/estudian?	TiO <sub>2</sub> NPs																		
CONDICIONES DE OPERACIÓN																			
Agua	Agua ultrapura																		
Crema Solar / Compuestos añadidos	300mg T-SA (TiO <sub>2</sub> cubierto con Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) 300mg T-SiO <sub>2</sub> (TiO <sub>2</sub> cubierto con SiO <sub>2</sub> )																		
Estimación de entrada de elementos desde la crema al medio	-																		
Concentración inicial de los elementos modelados en la crema y/o en el agua y/o en la disolución preparada	50 g/L de ambos filtros																		
Luz UV	Lámpara OSRAM, E40, 400 W (0,8 mW cm <sup>-2</sup> )																		
Temperatura	21-23°C																		
Tiempo de los experimentos	6, 24, 48 h (Envejecimiento) 30 min, 3, 6, 24, 48 h (Dispersión) 3, 6, 24, 48 h (Evaluación capa protectora)																		
Otras condiciones	- Se remueve continuamente a 500rpm durante la noche - Para el estudio de la dispersión se extraen muestras de 10mL																		
MODELADO MATEMATICO																			
Tipo de modelado y mecanismos que contempla: Reacción completa, reacciones de equilibrio, disolución, adsorción, adsorción reactiva....	-																		
Esquema de los procesos propuestos por el modelo	<p>El diagrama ilustra el destino de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> liberadas de filtros solares en agua pura. Se muestran dos vías de liberación: hidrofóbica y hidrofílica. Las partículas se dividen en fase acuosa y fase de aceite, y finalmente se destinan a tres lugares: flotan en la superficie, se suspenden en la columna de agua o se depositan en el sedimento.</p> <table><thead><tr><th>Proceso</th><th>Partículas</th><th>Destino</th></tr></thead><tbody><tr><td>Liberación hidrofóbica</td><td>349</td><td>Flotando en la capa superficial</td></tr><tr><td>Liberación hidrofóbica</td><td>51</td><td>Suspendidas en la columna de agua</td></tr><tr><td>Liberación hidrofóbica</td><td>18</td><td>Deposidadas en el sedimento</td></tr><tr><td>Liberación hidrofílica</td><td>400</td><td>Suspendidas en la columna de agua</td></tr><tr><td>Liberación hidrofílica</td><td>27</td><td>Deposidadas en el sedimento</td></tr></tbody></table>	Proceso	Partículas	Destino	Liberación hidrofóbica	349	Flotando en la capa superficial	Liberación hidrofóbica	51	Suspendidas en la columna de agua	Liberación hidrofóbica	18	Deposidadas en el sedimento	Liberación hidrofílica	400	Suspendidas en la columna de agua	Liberación hidrofílica	27	Deposidadas en el sedimento
Proceso	Partículas	Destino																	
Liberación hidrofóbica	349	Flotando en la capa superficial																	
Liberación hidrofóbica	51	Suspendidas en la columna de agua																	
Liberación hidrofóbica	18	Deposidadas en el sedimento																	
Liberación hidrofílica	400	Suspendidas en la columna de agua																	
Liberación hidrofílica	27	Deposidadas en el sedimento																	

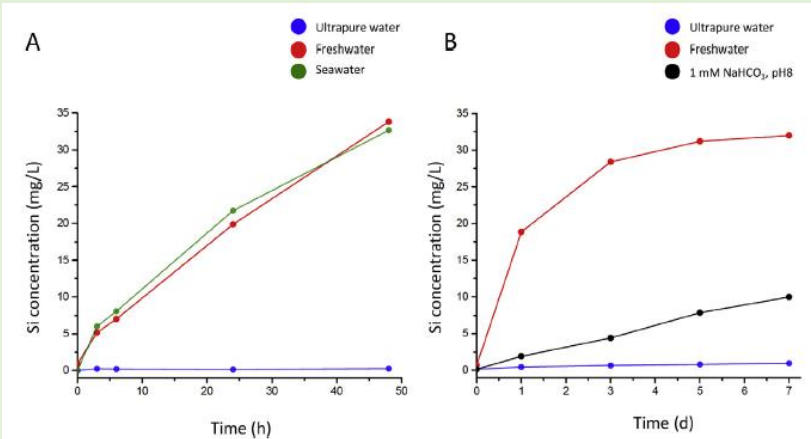
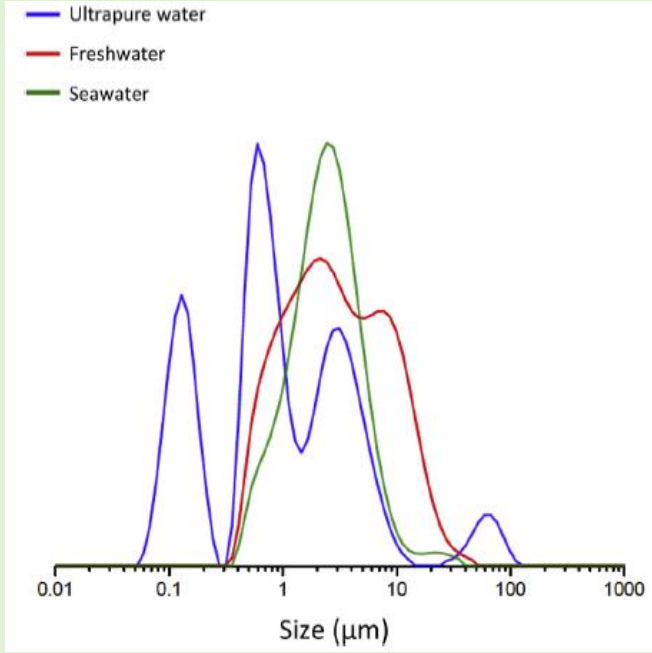


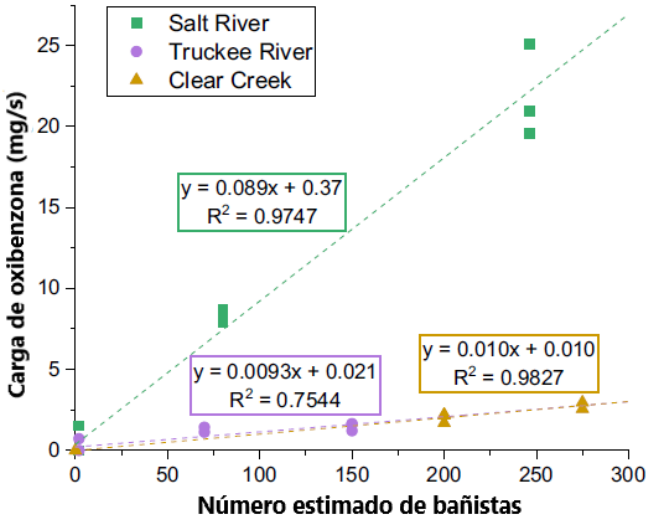
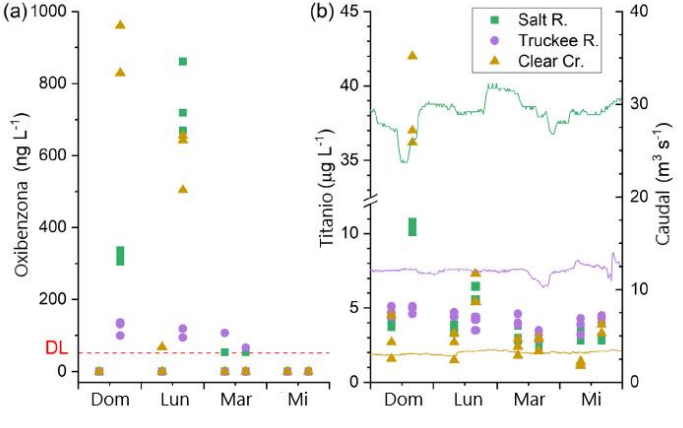
## RESULTADOS OBTENIDOS

### Resultados

- A) Porcentaje de T-SA y Ti-SiO<sub>2</sub> en las distintas zonas de la columna de agua tras 48 horas; UP (Agua pura), FW (Agua dulce), SW (Agua de mar) y B) Cinética de dispersión del T-SA bajo radiación UV:



	<p>- Liberación de Si del recubrimiento del T-SiO<sub>2</sub> tras A) luz UV durante 48h y B) 7 días sin luz:</p>  <p>- Distribución de volumen de T-SiO<sub>2</sub> tras 30min bajo condiciones de luz UV en diferentes tipos de agua:</p> 
<b>Grado de ajuste del modelo</b>	-
<b>Predicciones del modelo</b>	-
<b>CONCLUSIONES</b>	
<b>Principales conclusiones globales del artículo</b>	<p>- Las diferencias en el tiempo de permanencia en la columna de agua entre las NPs hidrofóbicas y las hidrofílicas se deben en gran parte a los recubrimientos.</p> <p>- La fotopasivación de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> del T-SA es resistente en agua dulce y salada proporcionando una protección que evite la toxicidad del TiO<sub>2</sub> en medios acuáticos.</p> <p>. En medios acuosos naturales, los NP T-SiO<sub>2</sub> envejecidos y fotoactivos se agregan y asientan fácilmente, potencialmente adheriéndose a frágiles organismos como los arrecifes.</p>

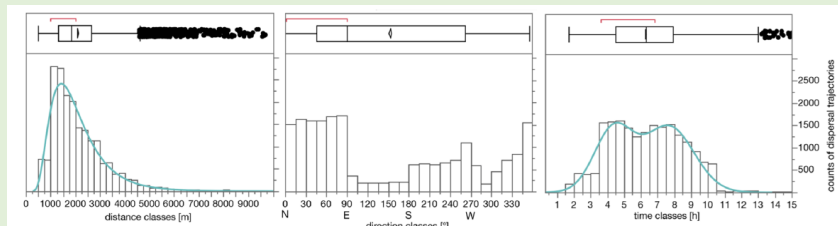
ASPECTOS GLOBALES	
Referencia	(Rand et al., 2020)
Título	Quantifying temporal and geographic variation in sunscreen and mineralogic titanium-containing nanoparticles in three recreational rivers
Objetivo	Estudio de la concentración de nanopartículas de titanio y oxibenzona en tres ríos recreacionales debido a la actividad humana
Escala del estudio	En campo
¿Qué modelan/estudian?	Ti y oxibenzona
CONDICIONES DE OPERACIÓN	
Agua	Agua dulce de tres ríos de EE.UU: (1) Clear Creek, CO (2) Salt River, AZ (3) Truckee River, NV
Crema Solar / Compuestos añadidos	-
Estimación de entrada de elementos desde la crema al medio y/o en el medio	
Concentración inicial de los elementos modelados en la crema y/o en el agua y/o en la disolución preparada	
Luz UV	-
Temperatura	Análisis realizados a temperatura ambiente
Tiempo de los experimentos	- Del 2 al 9 de septiembre de 2016 (Recogida de muestras) - Análisis en las 24 horas posteriores a la recogida de muestras.
Otras condiciones	Recogida de muestras - Alta frecuencia: Se toman muestra de un litro de agua cada 10 minutos en los periodos de mayor actividad de bañistas. - Frecuencia media: Muestras de un litro de agua cada hora cuando la actividad humana es menor.



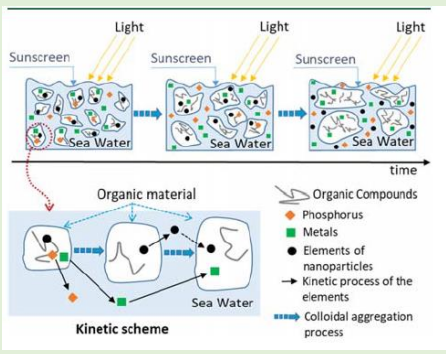
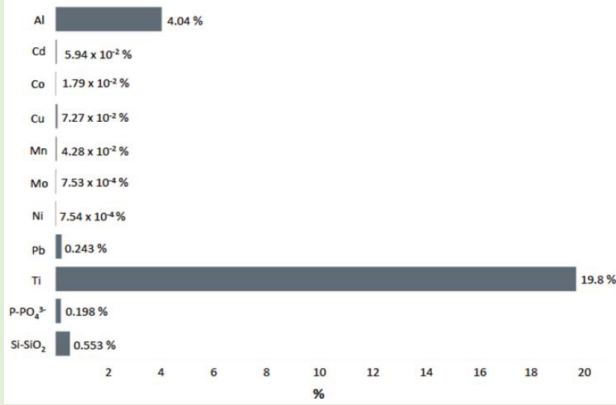
	- Frecuencia baja: Se toman muestras de 250mL cada hora que se mezclan con las muestras de las 3 horas siguientes logrando muestras de 4 horas.		
MODELADO MATEMATICO			
Tipo de modelado y mecanismos que contempla: Reacción completa, reacciones de equilibrio, disolución, adsorción, adsorción reactiva....	-		
Esquema de los procesos propuestos por el modelo	-		
RESULTADOS OBTENIDOS DEL MODELO			
Resultado del modelo/ ensayo	-		
Grado de ajuste del modelo	-		
Predicciones del modelo	-		
CONCLUSIONES			
Principales conclusiones globales del artículo	- La actividad humana provoca fluctuaciones en los valores de Ti y oxibenzona en agua variables entre:		
		Ti (µg/L)	Oxibenzona (ng/L)
	Salt River	2,5-11	50-870
	Truckee River	3,5-5	60-140
	Clear Creek	1,2-42	0-980
	- Es posible determinar la cantidad de compuesto liberado al medio por bañista en los tres ríos. - Si durante la campaña de muestreo, las condiciones climatológicas cambian, puede afectar a los resultados del estudio, ya que ni la afluencia de gente es igual, ni la cantidad de agua es la misma. - Estos resultados demuestran que para la detección de las NPs de titanio liberadas en el agua deben establecerse una serie de parámetros de control que nos ayuden en el estudio.		

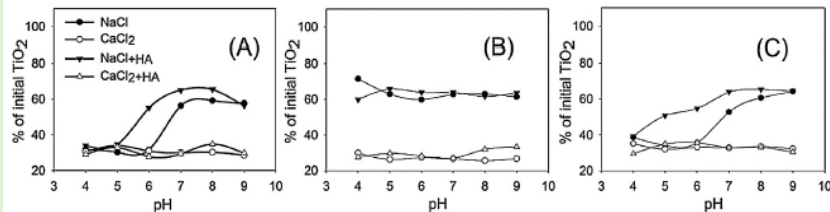
ASPECTOS GLOBALES	
Referencia	(Lindo-Atichati et al., 2019)
Título	Modeling Dispersal of UV Filters in Estuaries
Objetivo	Modelado cinético de dispersión de filtros UV en estuarios y presentes en los mejillones localizados en bateas
Escala del estudio	En campo - Muestras de agua de 67 puntos a lo largo de la Ria de Arousa - Muestras de tejidos de mejillones de dos bateas situadas en la ría
¿Qué modelan/ estudian?	4-MBC, octocrileno y BP-4
CONDICIONES DE OPERACIÓN	
Agua	Estuario ría de Arousa, España (42.5°N, 8.9°W)
Crema Solar / Compuestos añadidos	-
Estimación de entrada de elementos desde la crema al medio y/o en el medio	Concentraciones esperadas procedentes de trabajos previos (1) Los <b>niveles medios esperados</b> en el agua son: - 4-MBC -> De $3.2 \times 10^{-4}$ a 0.023 ng/ml - Octocrileno -> De $2.3 \times 10^{-5}$ a 0.009 ng/ml - BP-4 -> De $5.6 \times 10^{-4}$ a 0.013 ng/ml (2) Estos valores se deducen a partir de datos de análisis anteriores (Sánchez-Quiles & Tovar-Sánchez, 2015) utilizándose 3 métodos distintos basados en predicciones de Lagrange. - Usando latitud, longitud, profundidad, fecha de muestro y concentraciones registradas en las bateas de mejillones. - Modelo numérico hidrodinámico con una resolución espacial de 300m - Un esquema de dispersión de Lagrange para rastrear el agua contaminada hasta su fuente.
Concentración inicial de los elementos modelados en la crema y/o en el agua y/o en la disolución preparada	Resultados obtenidos Niveles medios <b>medidos</b> a la salida de una planta de tratamiento de aguas: - 4-MBC -> De $8.9 \times 10^{-4}$ a 0.07 ng/ml - Octocrileno -> De $6.2 \times 10^{-5}$ a 0.027 ng/ml - BP-4 -> De $1.6 \times 10^{-3}$ a 0.040 ng/ml Niveles medios <b>medidos</b> en la batea de mejillones: - 4-MBC -> De $3.2 \times 10^{-4}$ a 0.023 ng/ml - Octocrileno -> De $2.3 \times 10^{-5}$ a 0.009 ng/ml - BP-4 -> De $5.6 \times 10^{-4}$ a 0.013 ng/ml Niveles medios <b>medidos</b> en la costa: - 4-MBC -> De $3.1 \times 10^{-4}$ a 0.022 ng/ml - Octocrileno -> De $2.2 \times 10^{-5}$ a 0.008 ng/ml - BP-4 -> De $5.5 \times 10^{-4}$ a 0.013 ng/ml
Luz UV	-
Temperatura	Obtenidas a partir del modelo hidrodinámico
Tiempo de los experimentos	Se toman muestras a lo largo de las cuatro estaciones del año
Otras condiciones	- Los datos para la componente del modelo hidrodinámico se obtienen a través del servicio meteorológico gallego
MODELADO MATEMATICO	
Tipo de modelado y mecanismos que contempla: Reacción completa, reacciones de equilibrio, disolución, adsorción, adsorción reactiva....	<b>Modelos de dispersión de los contaminantes</b> Estos modelos se basan en aproximaciones de Euler y de Lagrange con los que se estiman las trayectorias de unas partículas de fluido virtuales. Las aproximaciones de Lagrange suelen ser más precisas requiriendo más tiempo computacional mientras que las de Euler son más rápidas. Las trayectorias de Lagrange se pueden traducir en la siguiente fórmula: $X(t + \Delta t) = X(t) + \int_t^{t+\Delta t} v(x, \tau) d\tau + \Delta X_s(t)$

	<p>donde <math>X(t)</math> es la posición tridimensional de una parcela de agua a una profundidad media de los mejillones y <math>v(x, \tau)</math> representa la velocidad tridimensional de Euler en esa misma posición.</p> <p><b>Cálculo de las concentraciones en las fuentes a partir de la solución para la ecuación de transporte advectivo y difusión molecular para flujos turbulentos</b></p> $\frac{\partial c}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial x} + v \frac{\partial c}{\partial y} + w \frac{\partial c}{\partial z} = D \left( \frac{d^2 c}{dx^2} + \frac{d^2 c}{dy^2} + \frac{d^2 c}{dz^2} \right)$ $u \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \epsilon_y \frac{\partial c}{\partial y} \right)$ <p>Donde <math>c</math> es la concentración en masa, <math>t</math> es el tiempo, <math>u</math>, la velocidad en la dirección <math>x</math>, <math>v</math>, en la dirección <math>y</math>, <math>w</math>, en la dirección <math>z</math> y <math>D</math>, la difusión molecular. <math>\epsilon_y</math> representa el coeficiente de difusión en la dirección <math>y</math>.</p> <p><b>Concentraciones iniciales</b></p> $C_o = C_m S_f \text{ siendo, } S_f = \left[ \frac{3/2}{(1+8\alpha L^{-2/3}t)^3 - 1} \right]^{1/2}$ <p>Donde <math>C_o</math> es la concentración inicial, <math>C_m</math> es la máxima concentración, <math>\alpha</math> es una cte que depende de la energía de disipación, <math>L</math>, la longitud de difusión y <math>t</math> es tiempo medio de dispersión.</p>
<p><b>Esquema de los procesos propuestos por el modelo</b></p>	<p>Al tratarse de corrientes oceánicas no podemos hablar de eventos lineales por lo que para cada situación y lugar van a ser distintos. En la siguiente imagen se observan las trayectorias de los compuestos estudiados obtenidas a partir del modelo de Lagrange generando al menos 2400 trayectorias para cada batea por día de muestreo.</p> <p>El segundo esquema representa la difusión de un fluido contaminado a partir de una fuente de longitud <math>L</math> y una concentración conocida <math>C_o</math>.</p> <div data-bbox="810 987 1361 1865"> </div>
<p><b>RESULTADOS OBTENIDOS</b></p>	
<p><b>Resultado del modelo</b></p>	<p>Estimación de las trayectorias de los contaminantes en un intervalo de 10 días obteniendo así la localización inicial y el destino final.</p>

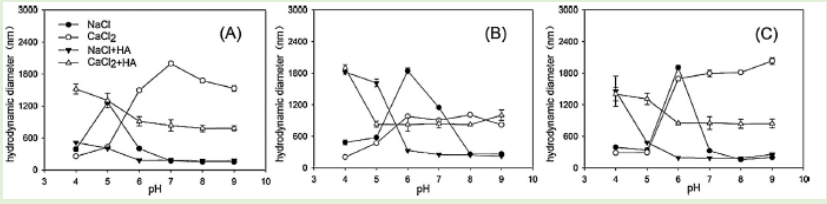
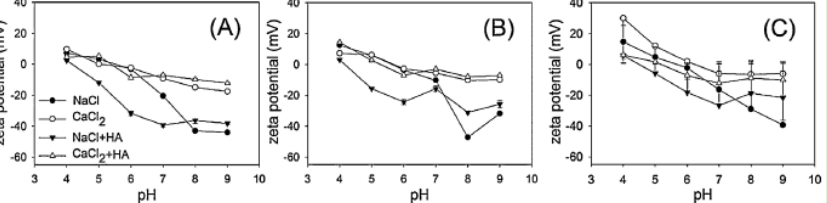
Grado de ajuste del modelo	De las 19200 trayectorias propuestas, un total de 18816 acabaron en la costa tras 10 días de simulación lo que se traduce en un 98% de ajuste. El 2% restante no llegaron o siguieron fluyendo tras los 10 días de rastreo.																								
Predicciones del modelo	<p>Las figuras representan las distribuciones de la distancia de dispersión(a), dirección(b) y tiempo(c) de los filtros UV a partir del seguimiento del agua desde la fuente.</p> <div></div> <p>En la representación se utilizan barras de 250m, 15º y 0.5h para las distancias, direcciones y tiempos respectivamente. Los histogramas que aparecen en la parte superior representan los cuartiles Q1 y Q3 y la línea intermedia representa el valor de la mediana. Los corchetes rojos definen la región más densa de datos y la línea azul representa la mejor distribución continua que se ajusta a los datos.</p> <table><thead><tr><th>parameter</th><th>estimate</th><th>lower 95%</th><th>upper 95%</th><th><math>\chi^2</math></th><th><math>prob &gt; \chi^2</math></th></tr></thead><tbody><tr><td>intercept</td><td>-6.7746</td><td>-7.6778</td><td>-5.9173</td><td>227.81</td><td>&lt;0.0001</td></tr><tr><td>distance</td><td>0.0027</td><td>0.0025</td><td>0.0028</td><td>1243.6</td><td>&lt;0.0001</td></tr><tr><td>direction</td><td>0.0005</td><td>-0.0012</td><td>0.0023</td><td>0.36</td><td>&lt;0.5461</td></tr></tbody></table> <p>La tabla anterior representa la probabilidad de que los filtros UV alcancen la costa con relación a unos parámetros independientes. Estos valores se obtienen como resultado a un modelo escalonado que estudia los efectos de la distancia, dirección y demás interacciones. Además, refleja los valores de la distribución.</p>	parameter	estimate	lower 95%	upper 95%	$\chi^2$	$prob > \chi^2$	intercept	-6.7746	-7.6778	-5.9173	227.81	<0.0001	distance	0.0027	0.0025	0.0028	1243.6	<0.0001	direction	0.0005	-0.0012	0.0023	0.36	<0.5461
parameter	estimate	lower 95%	upper 95%	$\chi^2$	$prob > \chi^2$																				
intercept	-6.7746	-7.6778	-5.9173	227.81	<0.0001																				
distance	0.0027	0.0025	0.0028	1243.6	<0.0001																				
direction	0.0005	-0.0012	0.0023	0.36	<0.5461																				
CONCLUSIONES																									
Principales conclusiones globales del artículo	<ul style="list-style-type: none"><li>- Mediante la utilización de modelos es posible predecir cómo se transportan los compuestos y parametrizar su difusividad.</li><li>- En el marco de Lagrange es posible predecir trayectorias que siguen los distintos compuestos contaminantes desde su liberación hasta un periodo máximo de 10 días con la distancia, dirección y tiempo como parámetros de estudio.</li><li>- Determinación de los contaminantes de los protectores solares desde una fuente potencial (bateas de mejillones) hasta su destino final a través de sus trayectorias</li></ul>																								

ASPECTOS GLOBALES																																											
Referencia	(Rodríguez-Romero et al., 2019)																																										
Título	Sunscreens as a New Source of Metals and Nutrients to Coastal Waters																																										
Objetivo	Modelado cinético de liberación de metales y nutrientes de una crema solar al agua de mar																																										
Escala del estudio	En laboratorio																																										
¿Qué modelan/ estudian?	Metales: Al, Cd, Cu, Co, Mn, Mo, Ni, Pb y Ti Nutrientes: SiO <sub>2</sub> , P-PO <sup>43-</sup> y N·NO <sup>3-</sup>																																										
CONDICIONES DE OPERACIÓN																																											
Agua	Marina, Mar Mediterráneo, Málaga																																										
Crema Solar / Compuestos añadidos	Crema comercial (Milk spray SPF 50)																																										
Estimación de entrada de elementos desde la crema al medio	(1) Cada bañista utiliza 1 mg/cm2 de crema por aplicación, p.e., la cantidad internacionalmente recomendada por aplicación es de 18 g por persona. (2) Al menos el 25% de la cantidad aplicada es liberada en el medio durante el baño. (3) El flujo másico por hora liberado en el mar se determina a partir del número de bañistas y baños. (4) Volumen total de agua de mar de 2.58 × 104 m3, de una playa típica del Mediterraneo.																																										
Concentración inicial de los elementos modelados en la crema y/o en el agua y/o en la disolución preparada	<table><tr><td>0.8 g de crema en 400 ml de agua</td><td><table><tr><td>element</td><td>sunscreen content (μg kg<sup>-1</sup>)</td><td>seawater content (nmol L<sup>-1</sup>)</td></tr><tr><td>Al</td><td>1.67 × 10<sup>6</sup></td><td>235</td></tr><tr><td>Cd</td><td>16.7</td><td>0.0552</td></tr><tr><td>Co</td><td>6.10</td><td>0.0693</td></tr><tr><td>Cu</td><td>170</td><td>1.14</td></tr><tr><td>Mn</td><td>254</td><td>5.27</td></tr><tr><td>Mo</td><td>137</td><td>92.6</td></tr><tr><td>Ni</td><td>47.5</td><td>2.43</td></tr><tr><td>Pb</td><td>743</td><td>0.0703</td></tr><tr><td>Ti</td><td>1.48 × 10<sup>7</sup></td><td>33.5</td></tr><tr><td>P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></td><td>3.15 × 10<sup>5</sup></td><td>73.5</td></tr><tr><td>Si-SiO<sub>2</sub></td><td>3.83 × 10<sup>6</sup></td><td>894</td></tr><tr><td>N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup></td><td>n.m.</td><td>81.8</td></tr></table></td></tr></table>		0.8 g de crema en 400 ml de agua	<table><tr><td>element</td><td>sunscreen content (μg kg<sup>-1</sup>)</td><td>seawater content (nmol L<sup>-1</sup>)</td></tr><tr><td>Al</td><td>1.67 × 10<sup>6</sup></td><td>235</td></tr><tr><td>Cd</td><td>16.7</td><td>0.0552</td></tr><tr><td>Co</td><td>6.10</td><td>0.0693</td></tr><tr><td>Cu</td><td>170</td><td>1.14</td></tr><tr><td>Mn</td><td>254</td><td>5.27</td></tr><tr><td>Mo</td><td>137</td><td>92.6</td></tr><tr><td>Ni</td><td>47.5</td><td>2.43</td></tr><tr><td>Pb</td><td>743</td><td>0.0703</td></tr><tr><td>Ti</td><td>1.48 × 10<sup>7</sup></td><td>33.5</td></tr><tr><td>P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></td><td>3.15 × 10<sup>5</sup></td><td>73.5</td></tr><tr><td>Si-SiO<sub>2</sub></td><td>3.83 × 10<sup>6</sup></td><td>894</td></tr><tr><td>N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup></td><td>n.m.</td><td>81.8</td></tr></table>	element	sunscreen content (μg kg <sup>-1</sup> )	seawater content (nmol L <sup>-1</sup> )	Al	1.67 × 10 <sup>6</sup>	235	Cd	16.7	0.0552	Co	6.10	0.0693	Cu	170	1.14	Mn	254	5.27	Mo	137	92.6	Ni	47.5	2.43	Pb	743	0.0703	Ti	1.48 × 10 <sup>7</sup>	33.5	P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	3.15 × 10 <sup>5</sup>	73.5	Si-SiO <sub>2</sub>	3.83 × 10 <sup>6</sup>	894	N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	n.m.	81.8
0.8 g de crema en 400 ml de agua	<table><tr><td>element</td><td>sunscreen content (μg kg<sup>-1</sup>)</td><td>seawater content (nmol L<sup>-1</sup>)</td></tr><tr><td>Al</td><td>1.67 × 10<sup>6</sup></td><td>235</td></tr><tr><td>Cd</td><td>16.7</td><td>0.0552</td></tr><tr><td>Co</td><td>6.10</td><td>0.0693</td></tr><tr><td>Cu</td><td>170</td><td>1.14</td></tr><tr><td>Mn</td><td>254</td><td>5.27</td></tr><tr><td>Mo</td><td>137</td><td>92.6</td></tr><tr><td>Ni</td><td>47.5</td><td>2.43</td></tr><tr><td>Pb</td><td>743</td><td>0.0703</td></tr><tr><td>Ti</td><td>1.48 × 10<sup>7</sup></td><td>33.5</td></tr><tr><td>P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></td><td>3.15 × 10<sup>5</sup></td><td>73.5</td></tr><tr><td>Si-SiO<sub>2</sub></td><td>3.83 × 10<sup>6</sup></td><td>894</td></tr><tr><td>N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup></td><td>n.m.</td><td>81.8</td></tr></table>	element	sunscreen content (μg kg <sup>-1</sup> )	seawater content (nmol L <sup>-1</sup> )	Al	1.67 × 10 <sup>6</sup>	235	Cd	16.7	0.0552	Co	6.10	0.0693	Cu	170	1.14	Mn	254	5.27	Mo	137	92.6	Ni	47.5	2.43	Pb	743	0.0703	Ti	1.48 × 10 <sup>7</sup>	33.5	P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	3.15 × 10 <sup>5</sup>	73.5	Si-SiO <sub>2</sub>	3.83 × 10 <sup>6</sup>	894	N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	n.m.	81.8			
element	sunscreen content (μg kg <sup>-1</sup> )	seawater content (nmol L <sup>-1</sup> )																																									
Al	1.67 × 10 <sup>6</sup>	235																																									
Cd	16.7	0.0552																																									
Co	6.10	0.0693																																									
Cu	170	1.14																																									
Mn	254	5.27																																									
Mo	137	92.6																																									
Ni	47.5	2.43																																									
Pb	743	0.0703																																									
Ti	1.48 × 10 <sup>7</sup>	33.5																																									
P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	3.15 × 10 <sup>5</sup>	73.5																																									
Si-SiO <sub>2</sub>	3.83 × 10 <sup>6</sup>	894																																									
N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	n.m.	81.8																																									
Luz UV	Con Radiación UV de 37.25 ± 3.59 W m <sup>-2</sup> con lámpara UV de alta presión (OSRAM, ULTRA VITALUX, 300 W) Experimentos sin luz																																										
Temperatura	24 °C. Experimentos isoterms mediante equipo de refrigeración Polyscience AD07R-40.																																										
Tiempo de los experimentos	Se toman muestras a 0, 0.25, 0.5, 1, 3, 6, 12 y 24 h.																																										
Otras condiciones	Agitación suave simulando el movimiento de las olas																																										
MODELADO MATEMATICO																																											
Tipo de modelado y mecanismos que contempla: Reacción completa, reacciones de equilibrio, disolución, adsorción, adsorción reactiva....	<p><b>Reacciones de liberación y de adsorción del metal se consideran de pseudo primer orden:</b> <math>r_{i,j} = k_{i,j}[X_i]</math> Donde r<sub>i,j</sub> es la velocidad de reacción, k<sub>i,j</sub> es el coeficiente de velocidad del metal o nutriente i en la reacción j y [X<sub>i</sub>] es la concentración de reactante i en cada reacción.</p> <p><b>El balance de materia de cada elemento en el agua es:</b></p> $\frac{d[X(aq)_i]}{dt} = \sum_{j=1}^n r_{i,j} - \sum_{k=1}^m r_{i,k}$ <p>Donde j es n reacciones que liberan X(aq) y k es m reacciones que adsorbe X(aq) en el agua de mar.</p> <p><b>La liberación al agua y la adsorción en la materia orgánica pueden estar en equilibrio siendo la constante.</b></p>																																										

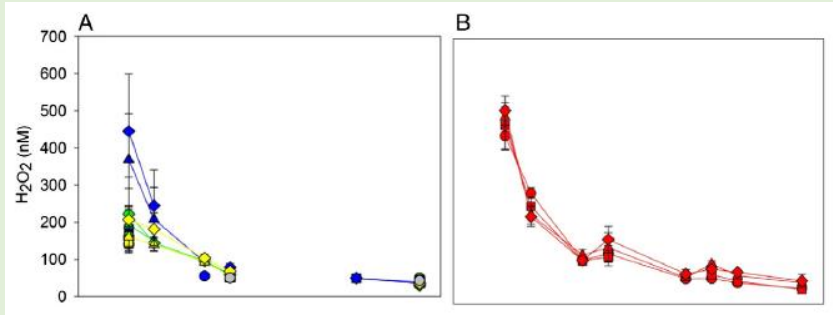
	$K_{e,i,j} = \frac{K_{i,j}}{K_{i,-j}}$ <p>Donde el subíndice j representa la reacción directa de liberación, y el subíndice -j la adsorción.</p>																								
Esquema de los procesos propuestos por el modelo	 <p>Se plantan tres esquemas cinéticos, uno para cada grupo de compuestos:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>Los <b>Metales</b> no asociados a nanopartículas (Al, Cd, Cu, Mn, Mo, Ni, and Pb) están principalmente dentro del material orgánico; posteriormente se <b>liberan</b> al agua y finalmente se <b>adsorben</b> en el material orgánico formando una suspensión coloidal estable.</li> <li>Los <b>elementos asociados a las nanopartículas</b> (Ti, Co, Si) están inicialmente unidos a los compuestos orgánicos debido a su carácter hidrofóbico. Después <b>se liberan</b> al material orgánico y tras 6 h <b>se liberan al agua</b> aumentando la concentración en agua durante (6–24 h); también se considera una etapa posterior de <b>adsorción-desorción</b>.</li> <li>El <b>fósforo</b> de la crema se <b>fotomineraliza</b> en especies inorgánicas de P-PO43-.</li> </ul> <p>La movilidad de las especies estudiadas agua- material orgánico se modelan considerando <b>reacciones (completas y/o de equilibrio) de pseudo primer orden</b></p>																								
<b>RESULTADOS OBTENIDOS</b>																									
Resultado del modelo	Estimación de las constantes cinéticas de las reacciones de liberación y adsorción de los elementos estudiados; además permite simular las curvas de concentración vs. tiempo obtenidos experimentalmente.																								
Grado de ajuste del modelo	De los 157 experimentos, 13 de ellos tienen errores mayores al 20% y 40 experimentos muestran errores de más del 10% entre valores simulados y experimentales. La R2 global del ajuste es de 0,979																								
Predicciones del modelo	<p>Predicción de los aumentos de concentración de elementos mostrados en la Figura que varían entre <math>7.54 \times 10^{-4}</math> % para Ni y 19.8% para Ti.</p>  <table border="1"> <thead> <tr> <th>Elemento/Compuesto</th> <th>Aumento de concentración (%)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Al</td> <td>4.04 %</td> </tr> <tr> <td>Cd</td> <td><math>5.94 \times 10^{-2}</math> %</td> </tr> <tr> <td>Co</td> <td><math>1.79 \times 10^{-4}</math> %</td> </tr> <tr> <td>Cu</td> <td><math>7.27 \times 10^{-2}</math> %</td> </tr> <tr> <td>Mn</td> <td><math>4.28 \times 10^{-2}</math> %</td> </tr> <tr> <td>Mo</td> <td><math>7.53 \times 10^{-4}</math> %</td> </tr> <tr> <td>Ni</td> <td><math>7.54 \times 10^{-4}</math> %</td> </tr> <tr> <td>Pb</td> <td>0.243 %</td> </tr> <tr> <td>Ti</td> <td>19.8 %</td> </tr> <tr> <td>P-PO43-</td> <td>0.198 %</td> </tr> <tr> <td>Si-SiO2</td> <td>0.553 %</td> </tr> </tbody> </table>	Elemento/Compuesto	Aumento de concentración (%)	Al	4.04 %	Cd	$5.94 \times 10^{-2}$ %	Co	$1.79 \times 10^{-4}$ %	Cu	$7.27 \times 10^{-2}$ %	Mn	$4.28 \times 10^{-2}$ %	Mo	$7.53 \times 10^{-4}$ %	Ni	$7.54 \times 10^{-4}$ %	Pb	0.243 %	Ti	19.8 %	P-PO43-	0.198 %	Si-SiO2	0.553 %
Elemento/Compuesto	Aumento de concentración (%)																								
Al	4.04 %																								
Cd	$5.94 \times 10^{-2}$ %																								
Co	$1.79 \times 10^{-4}$ %																								
Cu	$7.27 \times 10^{-2}$ %																								
Mn	$4.28 \times 10^{-2}$ %																								
Mo	$7.53 \times 10^{-4}$ %																								
Ni	$7.54 \times 10^{-4}$ %																								
Pb	0.243 %																								
Ti	19.8 %																								
P-PO43-	0.198 %																								
Si-SiO2	0.553 %																								
<b>CONCLUSIONES</b>																									
Principales conclusiones globales del artículo	<ul style="list-style-type: none"> <li>Estimación de las concentraciones máximas liberadas de cada elemento después de 24h, las constantes de velocidad y las constantes de equilibrio de los mecanismos de liberación propuestos.</li> <li>La movilización de metales y nutrientes inorgánicos de las cremas al agua de mar puede ser afectada directamente por la incidencia de luz UV.</li> </ul>																								

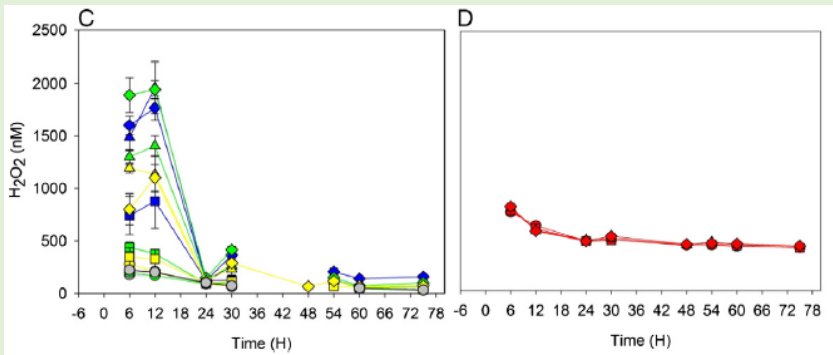
ASPECTOS GLOBALES																																	
Referencia	(H. Lu et al., 2017)																																
Título	Aging and behavior of functional TiO <sub>2</sub> nanoparticles in aqueous environment																																
Objetivo	Estudio de las nanopartículas de TiO <sub>2</sub> de tres marcas comerciales																																
Escala del estudio	Laboratorio																																
¿Qué modelan/estudian?	TiO <sub>2</sub>																																
CONDICIONES DE OPERACIÓN																																	
Agua	Agua ultrapura																																
Crema Solar / Compuestos añadidos	100mg TiO <sub>2</sub> en 250mL de agua ultrapura																																
Estimación de entrada de elementos desde la crema al medio	-																																
Concentración inicial de los elementos modelados en la crema y/o en el agua y/o en la disolución preparada	Propiedades de tres marcas comerciales de NPs de Ti <table><tr><td>commercial name</td><td>VK-T02H</td><td>VK-T02SY</td><td>VK-T02SG</td></tr><tr><td>nomenclature</td><td>H</td><td>SY</td><td>SG</td></tr><tr><td>crystalline phase</td><td>rutile</td><td>rutile</td><td>rutile</td></tr><tr><td>Ti (%)</td><td>85</td><td>83</td><td>83</td></tr><tr><td>coating</td><td>SiO<sub>2</sub></td><td>SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, stearic acid</td><td>SiO<sub>2</sub>, polydimethylsiloxane</td></tr><tr><td>primary crystallite size(nm)</td><td>30</td><td>30</td><td>30</td></tr><tr><td>surface property</td><td>hydrophilic</td><td>hydrophobic</td><td>hydrophobic</td></tr><tr><td>BET surface area (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</td><td>50 ± 30</td><td>50 ± 30</td><td>50 ± 30</td></tr></table>	commercial name	VK-T02H	VK-T02SY	VK-T02SG	nomenclature	H	SY	SG	crystalline phase	rutile	rutile	rutile	Ti (%)	85	83	83	coating	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , stearic acid	SiO <sub>2</sub> , polydimethylsiloxane	primary crystallite size(nm)	30	30	30	surface property	hydrophilic	hydrophobic	hydrophobic	BET surface area (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	50 ± 30	50 ± 30	50 ± 30
commercial name	VK-T02H	VK-T02SY	VK-T02SG																														
nomenclature	H	SY	SG																														
crystalline phase	rutile	rutile	rutile																														
Ti (%)	85	83	83																														
coating	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , stearic acid	SiO <sub>2</sub> , polydimethylsiloxane																														
primary crystallite size(nm)	30	30	30																														
surface property	hydrophilic	hydrophobic	hydrophobic																														
BET surface area (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	50 ± 30	50 ± 30	50 ± 30																														
Luz UV	Lámpara OSRAM de 400W Experimento realizado cumpliendo el ciclo completo del día 16h con luz y 8h sin luz																																
Temperatura	-																																
Tiempo de los experimentos	Envejecimiento - 5 días de fotoperiodo - 10 días completamente a oscuras - 10 días de fotoperiodo																																
Otras condiciones	Agitado magnéticamente a 690rpm para simular el movimiento del agua																																
MODELADO MATEMATICO																																	
Tipo de modelado y mecanismos que contempla: Reacción completa, reacciones de equilibrio, disolución, adsorción, adsorción reactiva....	Disolución de las NPs en el medio acuoso Adsorción de Ca <sup>2+</sup> en la superficie del TiO <sub>2</sub>																																
Esquema de los procesos propuestos por el modelo	-																																
RESULTADOS OBTENIDOS																																	
Resultados	- Porcentaje de los tres tipos de subproductos del TiO <sub>2</sub> restantes tras el envejecimiento en función del pH. <div></div>																																



	<p>- Diámetro hidrodinámico de los tres tipos de subproductos del TiO<sub>2</sub> restantes tras el envejecimiento en función del pH.</p>  <p>- Potencial <math>\zeta</math> de los tres tipos de subproductos del TiO<sub>2</sub> restantes tras el envejecimiento en función del pH.</p> 
<b>Grado de ajuste del modelo</b>	-
<b>Predicciones del modelo</b>	-
<b>CONCLUSIONES</b>	
<b>Principales conclusiones globales del artículo</b>	<p>- La presencia de HA influye en el comportamiento de los subproductos, induciendo una ligera disminución del potencial zeta haciéndolos así más estables.</p> <p>- Diferentes procesos de envejecimiento de las NPs de TiO<sub>2</sub> influyen directamente en el comportamiento y las características de los subproductos generados.</p> <p>- A partir de esta información es posible un diseño inteligente de las NPs menos contaminante y perjudicial para los ecosistemas.</p> <p>- Se deben evaluar los factores ambientales como el pH, la valencia del electrolito o la presencia de especies HA son los principales parámetros que definen el comportamiento de las protecciones de las NPs haciendo que se liberen a cierta velocidad en el medio acuático.</p>



ASPECTOS GLOBALES	
Referencia	(Sendra et al., 2017)
Título	Effects of TiO <sub>2</sub> nanoparticles and sunscreens on coastal marine microalgae: Ultraviolet radiation is key variable for toxicity assessment
Objetivo	Estudio del efecto del H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> producido de las NPs de TiO <sub>2</sub> y los protectores solares en las microalgas marinas
Escala del estudio	Laboratorio
¿Qué modelan/estudian?	TiO <sub>2</sub> NPs
CONDICIONES DE OPERACIÓN	
Agua	Agua de mar
Crema Solar / Compuestos añadidos	3 cremas solares comerciales TiO <sub>2</sub> NPs
Estimación de entrada de elementos desde la crema al medio	-
Concentración inicial de los elementos modelados en la crema y/o en el agua y/o en la disolución preparada	Crema solar: 1, 10, 100 y 200 mgL <sup>-1</sup> TiO <sub>2</sub> NPs: 1, 2, 5 y 10 mgL <sup>-1</sup>
Luz UV	Luz diurna
Temperatura	20±0,5°C
Tiempo de los experimentos	75h (exposición)
Otras condiciones	- Se agita la mezcla magnéticamente - pH inicial: 8,1
MODELADO MATEMATICO	
Tipo de modelado y mecanismos que contempla: Reacción completa, reacciones de equilibrio, disolución, adsorción, adsorción reactiva....	-
Esquema de los procesos propuestos por el modelo	-
RESULTADOS OBTENIDOS	
Resultados	<p>- Producción de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en la incubación bajo UVR (A,B) y sin exposición (C,D) de las cremas y NPs de TiO<sub>2</sub> respectivamente en el tiempo:</p> 

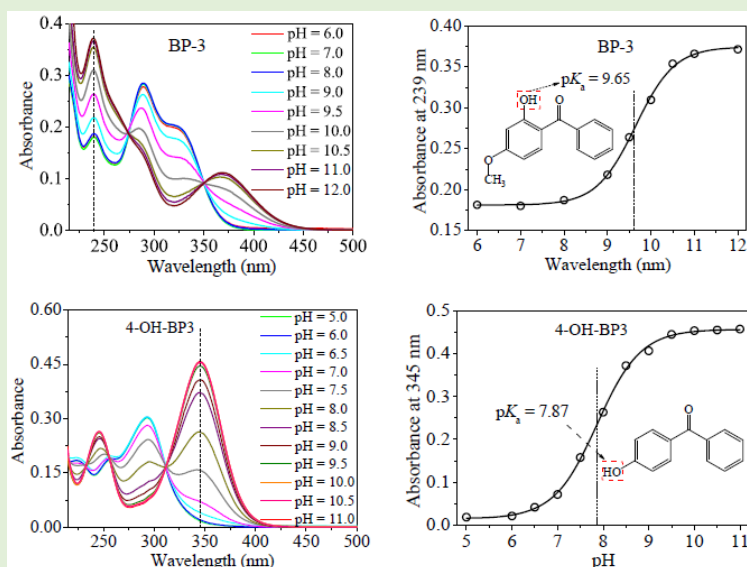
	
Grado de ajuste del modelo	-
Predicciones del modelo	-
<b>CONCLUSIONES</b>	
Principales conclusiones globales del artículo	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Los protectores solares producen mas H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que las NPs de TiO<sub>2</sub> por separado. Esta diferencia se debe a la presencia de compuestos orgánicos en las formulaciones de los protectores solares.</li> <li>- La radiación UV es la principal variable para el estudio de la toxicidad en las microalgas debida al impacto de las sustancias liberadas que son generadas por reacciones fotoquímicas.</li> <li>- Bajo radiación solar directa (UVR), las NPs de TiO<sub>2</sub> y protectores solares con las nanopartículas en su formulación son más tóxicas que el protector solar sin este componente.</li> <li>- Los NP de TiO<sub>2</sub> causan toxicidad a través de mecanismos de adsorción y absorción por el fitoplancto, ROS, y el daño genotóxico.</li> </ul>

ASPECTOS GLOBALES			
Referencia	(Li et al., 2016)		
Título	Photochemical transformation of sunscreen agent benzophenone-3 and its metabolite in surface freshwater and seawater		
Objetivo	Estudio de comportamiento fotoquímico del BP-3 y el 4-OH-BP-3 en distintos tipos de agua		
Escala del estudio	Laboratorio		
¿Qué modelan/estudian?	BP-3 y 4-OH-BP-3		
CONDICIONES DE OPERACIÓN			
Agua	Agua pura, agua dulce y agua de mar (Yellow River estuary)		
Crema Solar / Compuestos añadidos	BP-3 (98% pureza) y 4-OH-BP-3 (99% pureza)		
Estimación de entrada de elementos desde la crema al medio	-		
Concentración inicial de los elementos modelados en la crema y/o en el agua y/o en la disolución preparada	- pH, TOC, conductividad y concentración de iones en las muestras de agua tomadas en el estuario		
	Parameters	Freshwater	Seawater
	pH	8.3	8.0
	TOC (mg C/L)	4.0	6.1
	Conductivity (ms/cm)	0.9	45.6
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	5.8	1.8
	Cl <sup>-</sup> (mg/L)	121	16 700
	Br <sup>-</sup> (mg/L)	0.2	55.6
	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	175	181
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	175	2390
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)	3.4	285
	Na <sup>+</sup> (mg/L)	117	9170
	Mg <sup>2+</sup> (mg/L)	15.8	1200
	Ca <sup>2+</sup> (mg/L)	19.3	383
	Luz UV	Lampara de mercurio de 500W (5,3mW/cm <sup>2</sup> )	
	Temperatura	Conservación de las muestras a -20°C	
Tiempo de los experimentos	-		
Otras condiciones	- Filtrado previo del agua dulce y de mar (0,45µm)		
MODELADO MATEMATICO			
Tipo de modelado y mecanismos que contempla: Reacción completa, reacciones de equilibrio, disolución, adsorción, adsorción reactiva....	<p><b>Experimentos fotolíticos:</b> Se realizan con el fin de obtener las constantes de velocidad fotolítica (k<sub>obs</sub>) y la evolución de la disociación de BP-3 y 4-OH-BP-3 en función del pH. Para el cálculo de los rendimientos cuánticos (ϕ) en la fotólisis directa se utiliza la siguiente ecuación;</p> $\phi_s = \frac{k_s}{k_{PNA}} \frac{\sum L_{\lambda} \epsilon_{\lambda}^{PNA}}{\sum L_{\lambda} \epsilon_{\lambda}^s} \phi_{PNA}$ <p>Donde s y PNA son el componente estudiado y el actinómetro químico respectivamente, k es la constante de la fotólisis, L<sub>λ</sub> es la intensidad de luz incidente y ε<sub>λ</sub> es la absortividad para una longitud de onda λ.</p>		
Esquema de los procesos propuestos por el modelo	-		

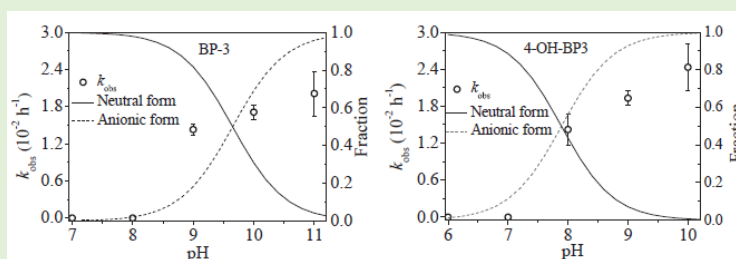
## RESULTADOS OBTENIDOS

### Resultados

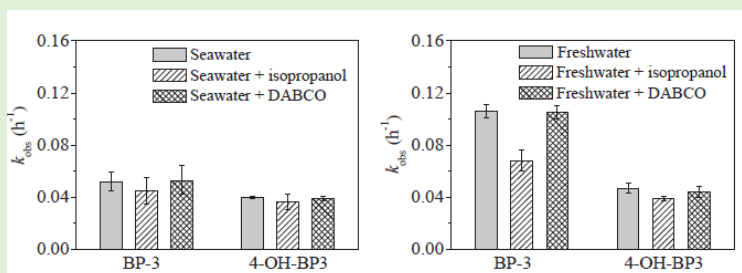
- Determinación de los valores de  $pK_a$  para el BP-3 y el 4-OH-BP-3:



- Forma de la disociación de BP-3 y 4-OH-BP-3 para diferentes condiciones de pH observadas las constantes de velocidad fotolíticas:



- Constantes de velocidad observadas en agua de mar y dulce con adición de isopropanol (\*OH quencher) y 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano (DABCO,  $O_2$ , quencher):



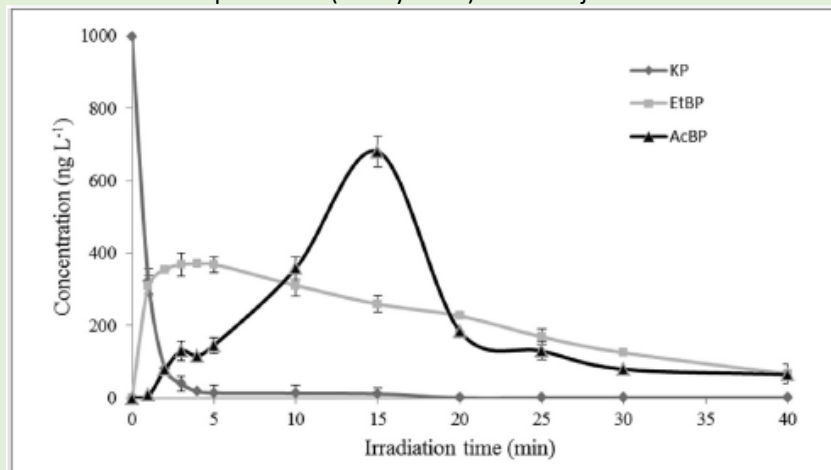
- Contribución de las diferentes vías de degradación de BP-3 y 4-OH-BP-3 en agua dulce y salada:

Compound	Water	Contribution	$k_{obs}$ ( $10^{-1} h^{-1}$ )	$k_{direct}^a$ ( $10^{-2} h^{-1}$ )	$C_{102}$ ( $10^{-13} M$ )	$k_{102}$ ( $10^5 M^{-1} s^{-1}$ )	$k'_{102}^b$ ( $10^{-4} h^{-1}$ )
BP-3	Seawater	Parameter	0.52	- <sup>e</sup>	2.48	3.46	3.35
	Freshwater	Contribution	1.06	—	2.69		<1%
4-OH-BP-3	Seawater	Parameter	0.40	1.26	2.48	5.73	5.55
	Freshwater	Contribution	0.47	32%	2.69		1%
		Parameter		28%			5.55
		Contribution					1%

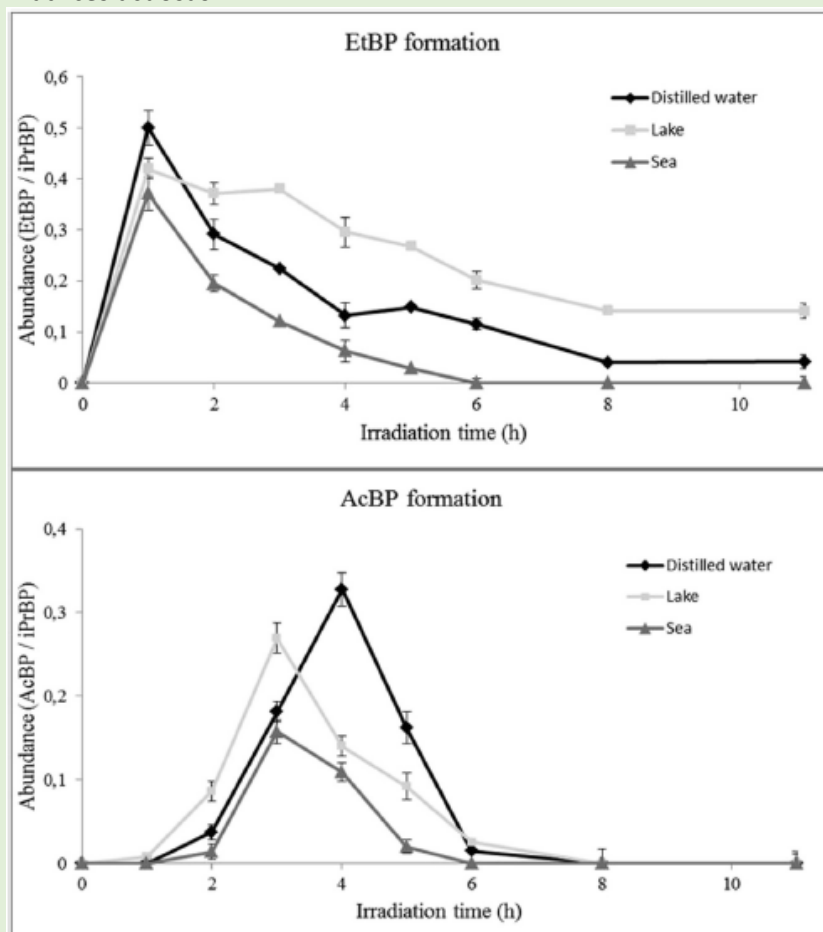
	<table><tr><th>Compound</th><th>Water</th><th>Contribution</th><th><math>C_{OH}</math> (<math>10^{-16}</math> M)</th><th><math>k_{OH}</math> (<math>10^{10}</math> M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>)</th><th><math>k'_{OH}{}^c</math> (<math>10^{-2}</math> h<sup>-1</sup>)</th><th><math>k'_{3DOM}{}^d</math> (<math>10^{-2}</math> h<sup>-1</sup>)</th></tr><tr><td rowspan="2">BP-3</td><td>Seawater</td><td>Parameter</td><td>—</td><td>2.21</td><td>—</td><td>5.17</td></tr><tr><td></td><td>Contribution</td><td></td><td></td><td>&gt;99%</td><td></td></tr><tr><td rowspan="2"></td><td>Freshwater</td><td>Parameter</td><td>7.50</td><td></td><td>5.97</td><td>4.60</td></tr><tr><td></td><td>Contribution</td><td></td><td></td><td>56%</td><td>43%</td></tr><tr><td rowspan="2">4-OH-BP3</td><td>Seawater</td><td>Parameter</td><td>—</td><td>1.07</td><td>—</td><td>2.69</td></tr><tr><td></td><td>Contribution</td><td></td><td></td><td>67%</td><td></td></tr><tr><td rowspan="2"></td><td>Freshwater</td><td>Parameter</td><td>7.50</td><td></td><td>2.89</td><td>0.45</td></tr><tr><td></td><td>Contribution</td><td></td><td></td><td>59%</td><td>12%</td></tr></table>							Compound	Water	Contribution	$C_{OH}$ ( $10^{-16}$ M)	$k_{OH}$ ( $10^{10}$ M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$k'_{OH}{}^c$ ( $10^{-2}$ h <sup>-1</sup> )	$k'_{3DOM}{}^d$ ( $10^{-2}$ h <sup>-1</sup> )	BP-3	Seawater	Parameter	—	2.21	—	5.17		Contribution			>99%			Freshwater	Parameter	7.50		5.97	4.60		Contribution			56%	43%	4-OH-BP3	Seawater	Parameter	—	1.07	—	2.69		Contribution			67%			Freshwater	Parameter	7.50		2.89	0.45		Contribution			59%	12%
Compound	Water	Contribution	$C_{OH}$ ( $10^{-16}$ M)	$k_{OH}$ ( $10^{10}$ M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$k'_{OH}{}^c$ ( $10^{-2}$ h <sup>-1</sup> )	$k'_{3DOM}{}^d$ ( $10^{-2}$ h <sup>-1</sup> )																																																												
BP-3	Seawater	Parameter	—	2.21	—	5.17																																																												
		Contribution			>99%																																																													
	Freshwater	Parameter	7.50		5.97	4.60																																																												
		Contribution			56%	43%																																																												
4-OH-BP3	Seawater	Parameter	—	1.07	—	2.69																																																												
		Contribution			67%																																																													
	Freshwater	Parameter	7.50		2.89	0.45																																																												
		Contribution			59%	12%																																																												
	<p><sup>a</sup> <math>k_{direct}</math> es la constante de velocidad de fotólisis directa corregida con luz</p> <p><sup>b</sup> <math>k'_{1O2}</math> (constante de velocidad fotolítica de pseudo-primer orden inducida por O<sub>2</sub>) = <math>k_{1O2} \times C_{1O2}</math></p> <p><sup>c</sup> <math>k'_{OH}</math> (constante de velocidad fotolítica de pseudo-primer orden inducida por *OH) = <math>k_{OH} \times C_{OH}</math></p> <p><sup>d</sup> <math>k'_{3DOM}{}^*</math> (constante de velocidad fotolítica de pseudo-primer orden inducida por <sup>3</sup>DOM*) = <math>k_{obs} - k_{direct} - k'_{1O2} - k'_{OH}</math></p> <p><sup>e</sup> No disponible</p>																																																																	
Grado de ajuste del modelo	-																																																																	
Predicciones del modelo	-																																																																	
CONCLUSIONES																																																																		
Principales conclusiones globales del artículo	<p>- Los resultados muestran que en la fotodegradación directa del BP-3 y del 4-OH-BP-3 existe una fuerte dependencia de la especiación</p> <p>- Las formas neutrales resisten la fotodegradación mejor que las aniónicas en agua pura.</p> <p>- La fotólisis indirecta, producto de las especies reactivas principalmente DOM contribuye en la transformación de ambos compuestos. En agua salada, la fotólisis indirecta se atribuye principalmente al DOM* mientras que el agua dulce lo es al DOM y a los complejos *OH.</p>																																																																	

ASPECTOS GLOBALES						
Referencia	(Kotnik et al., 2016)					
Título	Photolytic fate and genotoxicity of benzophenone-derived compounds and their photodegradation mixtures in the aqueous environment					
Objetivo	Investigar la fotoestabilidad del BP-8 bajo UVR y luz natural y determinar las cinéticas de degradación y comportamiento fotolítico en diferentes matrices acuosas.					
Escala del estudio	Laboratorio					
¿Qué modelan/ estudian?	Derivados de la benzofenona					
CONDICIONES DE OPERACIÓN						
Agua	Agua pura					
Crema Solar / Compuestos añadidos	BP, H-BP, DH-BP, DHM-BP y KP					
Estimación de entrada de elementos desde la crema al medio	-					
Concentración inicial de los elementos modelados en la crema y/o en el agua y/o en la disolución preparada	760 ml de disolución de cada compuesto (1 µgL <sup>-1</sup> )					
		pH	TOC (mg L <sup>-1</sup> )	DOC (mg L <sup>-1</sup> )	Nitrate (mg L <sup>-1</sup> )	
	Lake water	7.6	1.63	1.61	5.62	
	Seawater	8.2	1.24	1.18	0.13	
		Nitrite (µg L <sup>-1</sup> )	Phosphate (µg L <sup>-1</sup> )	Ammonium (µg L <sup>-1</sup> )		
	6.90	1.20	<0.5			
8.51	42.3	7.94				
Luz UV	Lámpara baja presión (6W) Lámpara media presión (125W) Luz solar (932 W m <sup>-2</sup> )					
Temperatura	21-23°C					
Tiempo de los experimentos	0-10 min; 0-5 h (KP) 0-180 min; 0-5 d (EtBP) 0-24 h; 0-28 h (BP, H-BP, HM-BP, DH-BP, SHM-BP, AcBP)					
Otras condiciones	Agitación magnética continua a 400rpm					
MODELADO MATEMATICO						
Tipo de modelado y mecanismos que contempla: Reacción completa, reacciones de equilibrio, disolución, adsorción, adsorción reactiva....	-					
Esquema de los procesos propuestos por el modelo	-					
RESULTADOS OBTENIDOS						
Resultados	- Parámetros de fotodegradación de la irradiación UV de los BP					
	Analyte	Irradiation period	k	t <sub>1/2</sub>	C <sub>t</sub> / C <sub>0</sub> (%)	r <sup>2</sup>
	BP	0 – 24 h	0.026 h <sup>-1</sup>	26.3 h	53.3 (t = 24 h)	0.988
	H-BP		0.022 h <sup>-1</sup>	31.8 h	60.1 (t = 24 h)	0.996
	HM-BP		0.009 h <sup>-1</sup>	76.2 h	79.8 (t = 24 h)	0.986
	DH-BP		0.041 h <sup>-1</sup>	17.0 h	38.4 (t = 24 h)	0.990
	DHM-BP		0.007 h <sup>-1</sup>	99.0 h	84.7 (t = 24 h)	0.988
	AcBP		0.023 h <sup>-1</sup>	30.5 h	58.8 (t = 24 h)	0.990
	EtBP	0 – 180 min	0.041 min <sup>-1</sup>	17.0 min	0.06 (t = 180 min)	0.992
	KP	0 – 10 min	0.879 min <sup>-1</sup>	0.79 min	0.72 (t = 10 min)	0.959

- Formación de subproductos (EtBP y AcBP) del KP bajo irradiación UV:



- Formación de EtBP y AcBP tras la exposición de KP a luz solar en matrices acuosas:



Grado de ajuste del modelo

-

Predicciones del modelo

-

## CONCLUSIONES

Principales conclusiones globales del artículo

- Los resultados de este estudio contribuyen a una mejor comprensión del ciclo y el destino de las benzofenonas en el medio acuático.

	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Debido al carácter extremadamente fotolábil del ketoprofeno en condiciones de laboratorio, así como en el medio natural, el objetivo de futuros estudios debe estar en su fototransformación y la aparición de efectos en el medio ambiente.</li> <li>- Los filtros UV son más persistentes en el medio ambiente, y debido a su carácter semipolar, tienen el potencial de acumularse en organismos vivos.</li> <li>- El estudio muestra que la fotólisis de las benzofenonas depender en gran medida del tipo de matriz acuosa en la que se produce.</li> </ul>
--	---



ASPECTOS GLOBALES									
Referencia	(Gondikas et al., 2014)								
Título	Release of TiO <sub>2</sub> Nanoparticles from Sunscreens into Surface Waters: A One-Year Survey at the Old Danube Recreational Lake								
Objetivo	Detección de nanomateriales de dióxido de titanio liberados del protector solar en la materia en suspensión (SPM) en un periodo de 12 meses								
Escala del estudio	En campo (Muestras de lago)								
¿Qué modelan/ estudian?	Metales: Ti, Al, V, Ga, Y, Nb, Eu, Ho, Er, Tm, Yb and Ta								
CONDICIONES DE OPERACIÓN									
Agua	Agua de lago, Lago Old Danube (Vienna, Austria)								
Crema Solar / Compuestos añadidos	-								
Estimación de entrada de elementos desde la crema al medio y/o presentes en el medio	Niveles de SPM presentes en el lago son bajos (1–5 mg/L). La cantidad de TiO <sub>2</sub> librada en el medio depende de una serie de factores: (i) Número de bañistas (ii) Cantidad de crema utilizada por bañista (iii) Concentración de TiO <sub>2</sub> en la crema (iv) Cantidad de crema desprendida durante el (v) Estabilidad de ENMs (“Engineered Nanomaterials”) de TiO <sub>2</sub> en el agua y su capacidad de dispersión								
Concentración de los elementos modelados en la crema y/o en el agua y/o en la disolución preparada	Resultados de las concentraciones de los elementos estudiados Para distinguir partículas de Ti de origen natural, de las nanopartículas (ENM) de Ti de la crema, analizan 10 elementos que siempre acompañan a las partículas naturales, pero no están en las partículas de la crema.								
	X	summer	fall/winter	spring	(Ti/X) <sub>summer</sub>	(Ti/X) <sub>fall/winter</sub>	SD <sub>fall/winter-summer</sub>	(Ti/X) <sub>spring</sub>	SD <sub>spring-summer</sub>
	V	74.7 ± 32.5	106 ± 26	61.4 ± 11.2	14.0 ± 4.8	11.5 ± 5.4	no	10.4 ± 2.5	no
	Ga	194 ± 56	304 ± 66	273 ± 72	5.16 ± 1.47	3.89 ± 1.57	no	2.49 ± 1.03	yes (P = 0.002)
	Y	5.27 ± 0.97	7.22 ± 1.37	5.09 ± 1.02	182 ± 20	159 ± 46	no	125 ± 24	yes (P = 0.001)
	Nb	2.78 ± 0.54	3.39 ± 0.62	2.64 ± 0.38	345 ± 47	331 ± 81	no	224 ± 85	yes (P = 0.002)
	Eu	0.262 ± 0.041	0.330 ± 0.058	0.249 ± 0.040	3640 ± 380	3380 ± 870	no	2530 ± 500	yes (P ≤ 0.001)
	Ho	0.176 ± 0.045	0.265 ± 0.047	0.182 ± 0.037	5510 ± 630	4260 ± 1110	yes (P = 0.023)	3500 ± 770	yes (P ≤ 0.001)
	Er	0.549 ± 0.107	0.754 ± 0.154	0.533 ± 0.086	1750 ± 240	1500 ± 410	no	1180 ± 220	yes (P ≤ 0.001)
	Tm	0.070 ± 0.018	0.101 ± 0.023	0.066 ± 0.018	13900 ± 2100	11300 ± 3100	no	9880 ± 2760	yes (P = 0.010)
	Yb	0.444 ± 0.114	0.750 ± 0.155	0.541 ± 0.143	2190 ± 270	1580 ± 490	yes (P = 0.010)	1210 ± 340	yes (P ≤ 0.001)
	Ta	0.784 ± 0.208	1.17 ± 0.58	0.905 ± 0.184	1260 ± 270	1160 ± 490	no	701 ± 131	yes (P ≤ 0.001)
Luz UV	Ciclo diario del medio natural (Lago)								
Temperatura	Temperatura del medio natural (Lago)								
Tiempo de los experimentos y/o recogida de muestras	Del 5 de mayo de 2012 al 4 de junio de 2013								
Otras condiciones	Bombeo y filtración < 0.2µm								
RESULTADOS OBTENIDOS									
Resultados del modelo	Durante la época de baño (verano), la concentración de TiO <sub>2</sub> en agua es 27.1 µg/L y durante el resto del año (primavera, otoño e invierno) < de 1.7 µg/L.								
Grado de ajuste del modelo	-								
Predicciones del modelo	-								
CONCLUSIONES									
Principales conclusiones globales del artículo	- Los ENMs de TiO <sub>2</sub> de las cremas son propensos a liberarse en el medio acuático, pero no permanecen suspendidos durante mucho tiempo. El fenómeno más probable que puede darse es la agregación y asentamiento de los ENMs en los sedimentos debido a las características químicas del agua y la presencia de coloides naturales, aunque al final se vea afectado en gran medida por la materia orgánica en el agua (NOM) y los organismos vivos. - La materia orgánica que forma parte de las cremas protectoras se desprende fácilmente de la superficie de los ENMs expuestos al medio colindante.								

	- Esta materia orgánica también contiene compuestos hidrofóbicos propensos a acumularse en la superficie y que pueden acarrear reacciones fotolíticas debido a la incidencia de radiación UV.
--	---

ASPECTOS GLOBALES																					
Referencia	(Sánchez-Quiles & Tovar-Sánchez, 2014)																				
Título	Sunscreens as a Source of Hydrogen Peroxide Production in Coastal Waters																				
Objetivo	Protector solar como fuente de peróxido de hidrogeno																				
Escala del estudio	En laboratorio y campo																				
¿Qué modelan/ estudian?	Peróxido de hidrogeno Phytoplankton																				
CONDICIONES DE OPERACIÓN																					
Agua	Islas Baleares (Mar Mediterraneo)																				
Crema Solar / Compuestos añadidos	Luminol y cobalto para detectar el peróxido 1 g de crema en un litro de agua de mar filtrada 125mg de los tres tipos de cremas en 2L de agua sin tratar para la incubación del phytoplankton																				
Estimación de entrada de elementos desde la crema al medio y/o en el medio	Estimación: 4 Kg de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> cada día Resultados: (1) 463 nM/h de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> por cada gramo de protector solar (2) Aumento en 270 nM/día la concentración de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>																				
Concentración inicial de los elementos modelados en la crema y/o en el agua y/o en la disolución preparada	<div>Table 1. Mean Concentration (<math>\pm</math>SD) of Metal Oxides within Commercial Sunscreens (mg g<sup>-1</sup> of Sunscreen)</div> <table><tr><th>sunscreen</th><th>aspect</th><th>SPF</th><th>TiO<sub>2</sub></th><th>ZnO</th></tr><tr><td>A</td><td>solar milk</td><td>50</td><td>77.6 <math>\pm</math> 3.0</td><td>nd<sup>a</sup></td></tr><tr><td>B</td><td>cream</td><td>30</td><td>nd</td><td>90.5 <math>\pm</math> 0.1</td></tr><tr><td>C</td><td>solar spray</td><td>30</td><td>nd</td><td>nd</td></tr></table> <div><sup>a</sup>nd = not detected.</div>	sunscreen	aspect	SPF	TiO <sub>2</sub>	ZnO	A	solar milk	50	77.6 $\pm$ 3.0	nd <sup>a</sup>	B	cream	30	nd	90.5 $\pm$ 0.1	C	solar spray	30	nd	nd
sunscreen	aspect	SPF	TiO <sub>2</sub>	ZnO																	
A	solar milk	50	77.6 $\pm$ 3.0	nd <sup>a</sup>																	
B	cream	30	nd	90.5 $\pm$ 0.1																	
C	solar spray	30	nd	nd																	
Luz UV	Osram Germicidal Puritec HNS 30WG13 (200–280 nm)																				
Temperatura	-																				
Tiempo de los experimentos	Se extraen muestras de 5mL a lo largo de las 55 horas siguientes en momentos repartidos en el tiempo. Incubación del phytoplankton durante 24 horas en un tanque con 1000L de agua. Análisis de las concentraciones de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y Cl cada 6 horas																				
Otras condiciones	Las muestras son filtradas previamente (<0,22µm) Todos los análisis se realizan por triplicado Se simulan el movimiento de las olas mediante la agitación magnética de la disolución																				
MODELADO MATEMATICO																					
Tipo de modelado y mecanismos que contempla: Reacción completa, reacciones de equilibrio, disolución, adsorción, adsorción reactiva....	Reacción fenton <div><math display="block">\text{Fe(II)} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe(III)} + \text{OH}^- + \text{OH}^* \quad (1)</math><math display="block">\text{Fe(III)} + \text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{Fe(II)} + \text{H}^+ + \text{OH}^* \quad (2)</math></div>																				
Esquema de los procesos propuestos por el modelo	<div><p><math>\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow \text{TiO}_2(e^- + h^+)</math></p><p><math>e^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^- \rightarrow \text{HO}_2^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2</math></p><p><math>h^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^* + \text{H}^+</math></p></div>																				

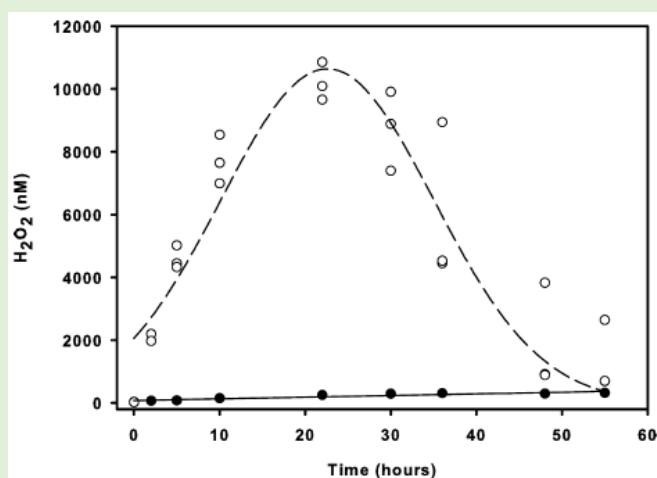
## RESULTADOS OBTENIDOS

### Resultado del modelo

- Experimento cinético de la generación de  $H_2O_2$  en el agua

(i) Muestra de control (Circulo negro)

(ii) Disolución de 1g de la crema A (Circulo blanco)



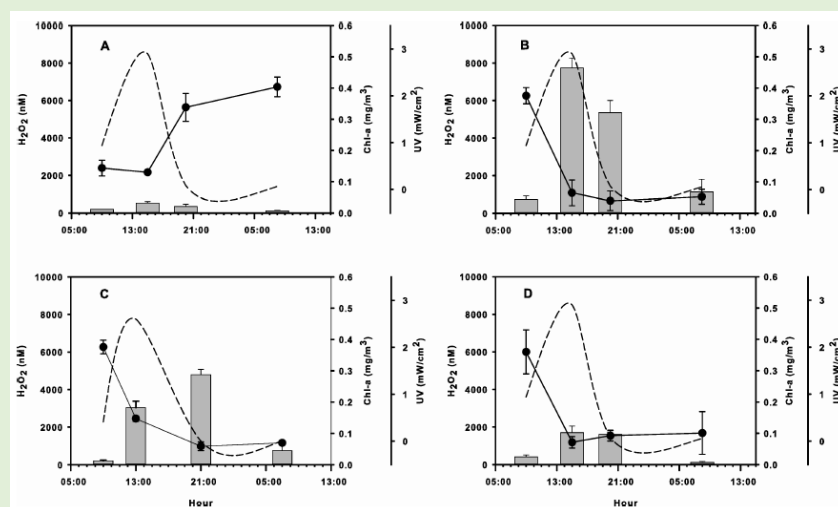
- Experimento de incubación

(i) Muestras de control

(ii) Disolución con crema A (0.125g/L)

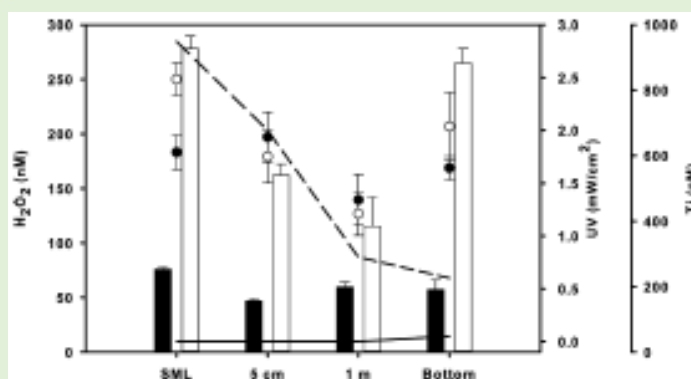
(iii) Disolución con crema B (0.125g/L)

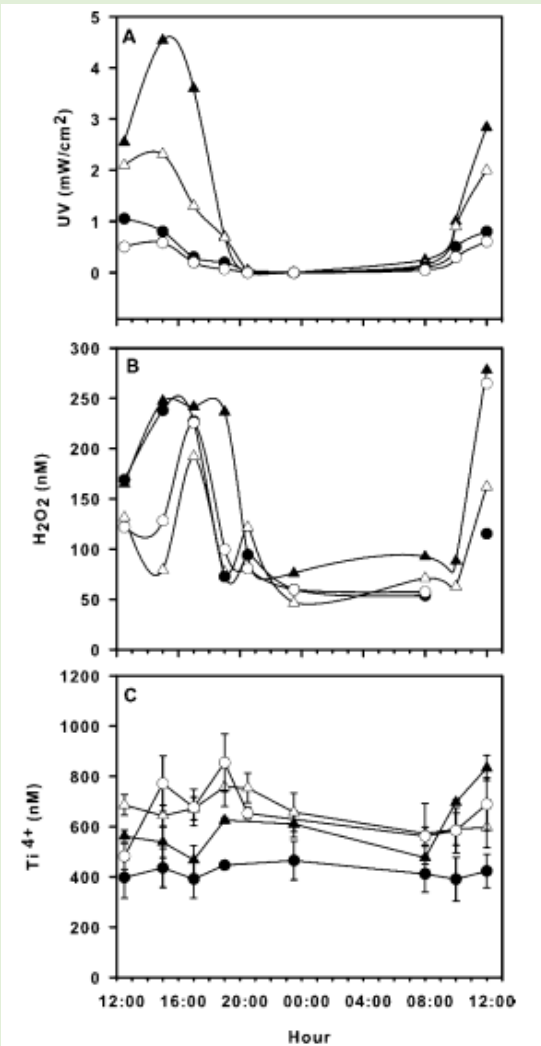
(iv) Disolución con crema C (0.125g/L)



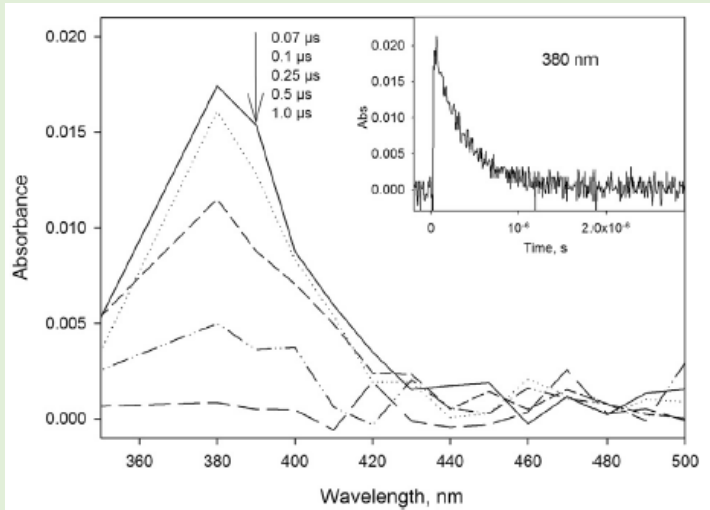
La línea discontinua representa la radiación UV y las barras la concentración de  $H_2O_2$

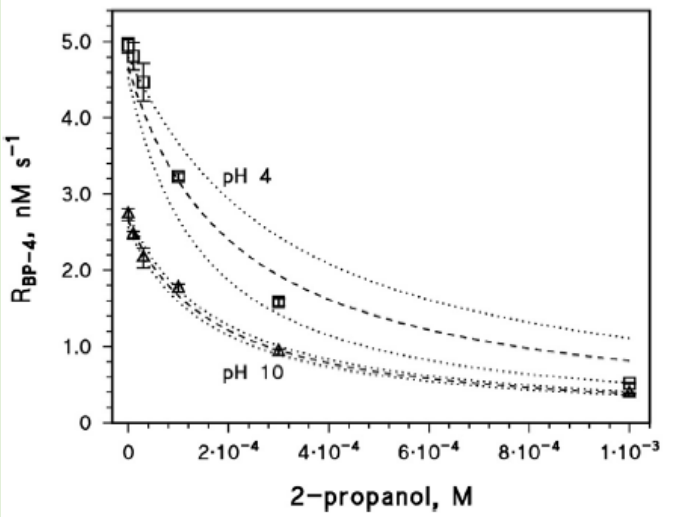
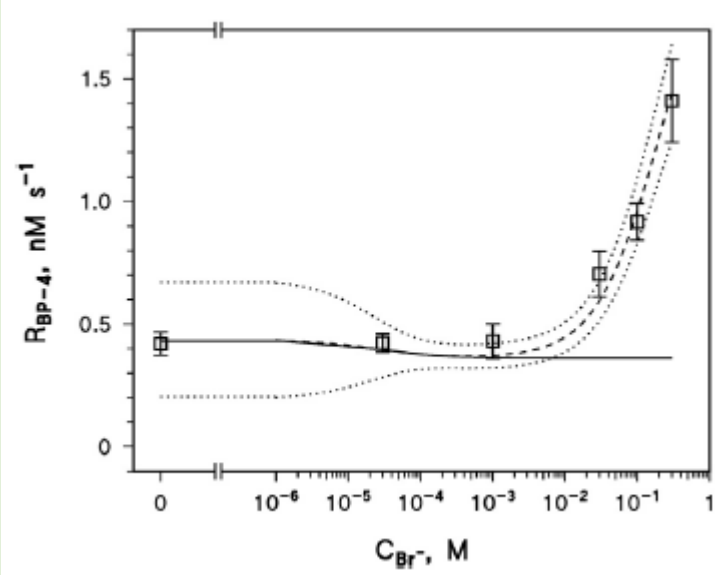
- Muestra de la playa de Palmira



	<p>Las líneas continua y discontinua representan la radiación UV a las 23:30 y 12:00 respectivamente. Los círculos representan las concentraciones de Ti en dichos instantes y las barras representan las concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.</p> <p>- (A) Radiación UV, (B) Concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> , (C) Concentración de Ti<sup>4+</sup></p> <p>(i) Microcapa superficial (SML ▲)  (ii) 5cm de profundidad (△)  (iii) 1m de profundidad (●)  (iv) Fondo (○)</p> 
Grado de ajuste del modelo	-
Predicciones del modelo	La cantidad de TiO <sub>2</sub> en cremas comerciales es de 46mg/g de crema. Teniendo en cuenta que una persona utiliza 36g/aplicación liberándose en el medio un 25% se estima que la concentración de peróxido aumenta 270nM/día
<b>CONCLUSIONES</b>	
Principales conclusiones globales del artículo	<p>- La incidencia de la radiación UV sobre las nanopartículas de titanio origina la formación del peróxido de hidrogeno aumentando la concentración presenta en el agua.</p> <p>- El aumento de la actividad turística acarrea importantes consecuencias ecológicas y su efecto es mayor en las playas del Mediterráneo ya que la afluencia de turistas es mayor y el tiempo de renovación del agua es mucho más largo.</p>

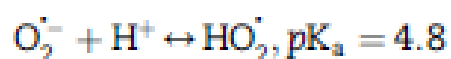
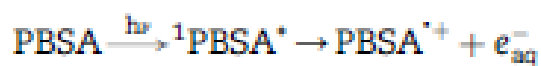
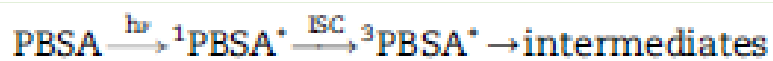
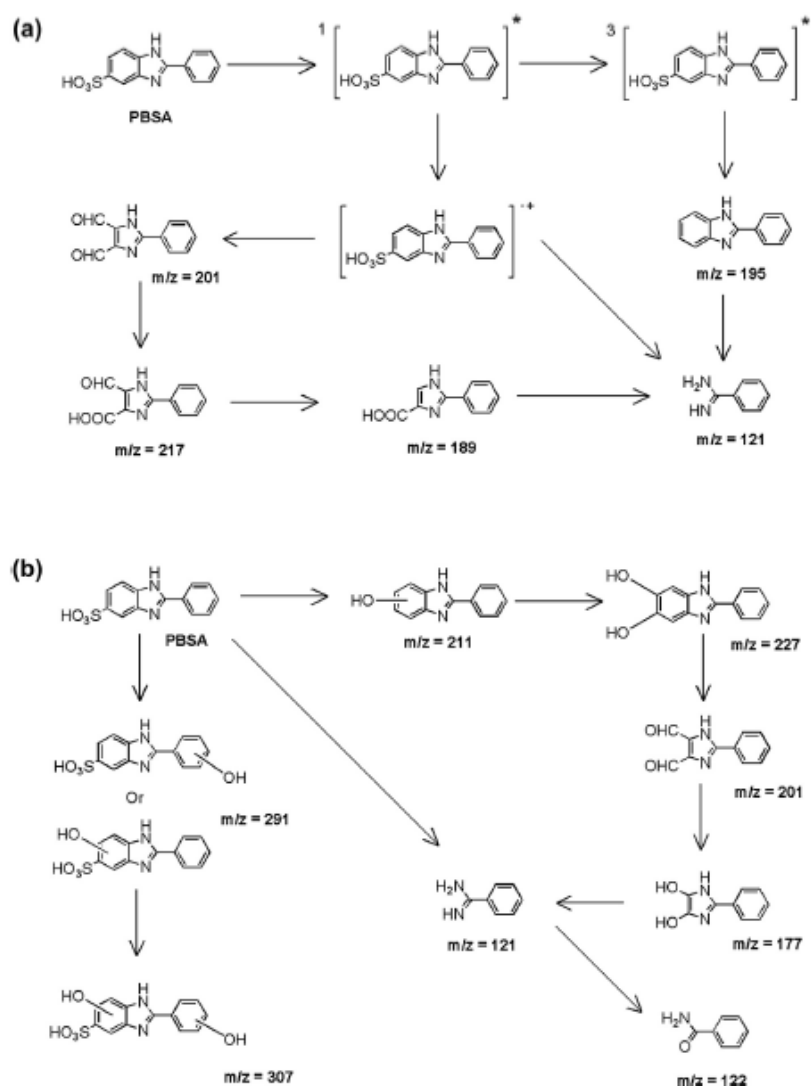
ASPECTOS GLOBALES	
Referencia	(De Laurentiis et al., 2013)
Título	Photochemical processes involving the UV absorber benzophenone-4 (2-hydroxy-4-methoxybenzophenone-5-sulphonic acid) in aqueous solution: Reaction pathways and implications for surface waters
Objetivo	Predecir la cinética de transformación fotoquímica del BP-4 en sistemas de agua natural
Escala del estudio	Laboratorio
¿Qué modelan/estudian?	BP-4
CONDICIONES DE OPERACIÓN	
Agua	Agua pura
Crema Solar / Compuestos añadidos	BP-4
Estimación de entrada de elementos desde la crema al medio	-
Concentración inicial de los elementos modelados en la crema y/o en el agua y/o en la disolución preparada	-
Luz UV	Philips TL 01 (6,20±0,35W/m <sup>2</sup> )
Temperatura	-
Tiempo de los experimentos	6 días para la fotólisis directa 3h para los experimentos con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Otras condiciones	-
MODELADO MATEMATICO	
Tipo de modelado y mecanismos que contempla: Reacción completa, reacciones de equilibrio, disolución, adsorción, adsorción reactiva....	<p><b>Modelado fotoquímico:</b> una descripción detallada del modelo con las ecuaciones se encuentra en <i>Maddigapu et al., 2011</i> y <i>Minella et al., 2013<sup>a</sup></i> y <i>2013b</i>.</p> $\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2\cdot\text{OH} \quad [R_{\cdot\text{OH}}] \quad (1)$ $2 - \text{Propanol} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Products} \quad [k_2 = 1.9 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}] \quad (2)$ $\text{BP} - 4 + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Products} \quad [k_3] \quad (3)$ $\text{H}_2\text{O}_2 + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{HO}_2\cdot + \text{H}_2\text{O} \quad [k_4 = 2.7 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}] \quad (4)$ $\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2^- + \text{H}^+ \quad [\text{pK}_{a5} = 11.75] \quad (5)$ $\text{HO}_2^- + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{O}_2^{\cdot-} + \text{H}_2\text{O} \quad [k_6 = 7 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}] \quad (6)$

<p>Esquema de los procesos propuestos por el modelo</p>	$\text{NO}_3^- + h\nu + \text{H}^+ \rightarrow [\cdot\text{OH} + \cdot\text{NO}_2]_{\text{cage}} \quad [\text{R}_8] \quad (8)$ $[\cdot\text{OH} + \cdot\text{NO}_2]_{\text{cage}} \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}^+ \quad [\text{k}_9] \quad (9)$ $[\cdot\text{OH} + \cdot\text{NO}_2]_{\text{cage}} \rightarrow \cdot\text{OH} + \cdot\text{NO}_2 \quad [\text{k}_{10}] \quad (10)$ $[\cdot\text{OH} + \cdot\text{NO}_2]_{\text{cage}} + \text{Br}^- \rightarrow \text{Br}\cdot + \text{OH}^- + \cdot\text{NO}_2 \quad [\text{k}_{11}] \quad (11)$ $\cdot\text{OH} + \text{Br}^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{Br}\cdot \quad [\text{k}_{12}] \quad (12)$ $\text{Br}\cdot + \text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2^{\cdot-} \quad [\text{k}_{13}] \quad (13)$ $\cdot\text{OH} + \text{BP} - 4 \rightarrow \text{Products} \quad [\text{k}_{14}] \quad (14)$ $\text{Br}_2^{\cdot-} + \text{BP} - 4 \rightarrow \text{Products} \quad [\text{k}_{15}] \quad (15)$ $\text{Br}_2^{\cdot-} \rightarrow \text{Other species} \quad [\text{k}_{16}] \quad (16)$
<p><b>RESULTADOS OBTENIDOS</b></p>	
<p>Resultados</p>	<p>- Tendencia temporal del espectro transitorio obtenido tras la excitación mediante pulso laser (355nm, 90mJ) a 0.5 mM de BP-4 con un pH 4</p> 

	<p>- Tasa de transformación inicial del BP-4 como función de la concentración de 2-propanol tras la irradiación a un mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con un pH de 4 y 10:</p>  <p>- Tasa de transformación inicial de BP-4 en función de la concentración de bromuro tras la irradiación de 10mM de nitrato con un pH de 7,5</p> 
<b>Grado de ajuste del modelo</b>	-
<b>Predicciones del modelo</b>	-
<b>CONCLUSIONES</b>	
<b>Principales conclusiones globales del artículo</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- El BP-4 reacciona significativamente Br<sub>2</sub><sup>-</sup>. La tasa de velocidad de la reacción de segundo orden con un pH de 7,5 es <math>k_{Br, BP-4} = (8,05 \pm 1,33) \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}</math></li> <li>- En la superficie del agua dulce bajo incidencia de radiación solar, produce la fotólisis directa y la reacción OH*</li> <li>- Las reacciones entre el BP-4 y las foto-transformaciones son importantes en entornos ricos en bromo y en presencia de valores altos de DOC siendo la principal fuente de Br<sub>2</sub><sup>-</sup></li> </ul>



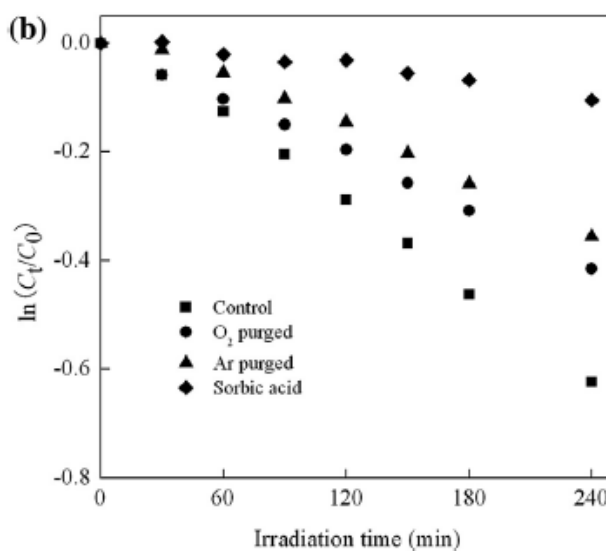
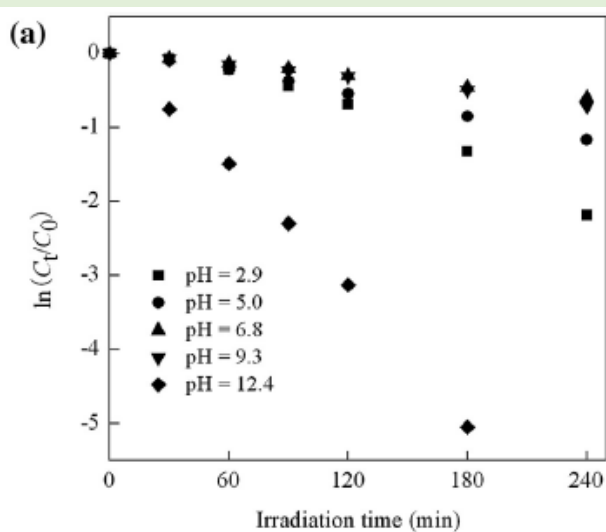
ASPECTOS GLOBALES	
Referencia	(Ji, Zhou, Zhang, et al., 2013)
Título	Photochemical degradation of sunscreen agent 2-phenylbenzimidazole-5-sulfonic acid in different water matrices
Objetivo	Estudio de la degradación del compuesto PBSA en el agua
Escala del estudio	Laboratorio
¿Qué modelan/estudian?	PBSA
CONDICIONES DE OPERACIÓN	
Agua	Agua de río (Rio Rhône, France)
Crema Solar / Compuestos añadidos	PBSA
Estimación de entrada de elementos desde la crema al medio	-
Concentración inicial de los elementos modelados en la crema y/o en el agua y/o en la disolución preparada	Fotólisis (50mL de muestra) - PBSA: 10µM
Luz UV	Lámpara de mercurio de 125W (HPK, Heraeus) Fotólisis: 1 - 300-400nm y 3.3mW/cm <sup>2</sup> (Steady-state experiments) 2 – 266nm (Laser Flash Photolysis, LFP)
Temperatura	Fotólisis: 20±1°C de manera constante
Tiempo de los experimentos	240 o 480min de irradiación
Otras condiciones	Agitación magnética de la disolución simulando el movimiento de las olas
MODELADO MATEMATICO	
Tipo de modelado y mecanismos que contempla: Reacción completa, reacciones de equilibrio, disolución, adsorción, adsorción reactiva....	<p>Cálculo de rendimientos cuánticos:</p> $\phi_p = \frac{k_p \sum (L_\lambda \varepsilon_\lambda)_a}{k_a \sum (L_\lambda \varepsilon_\lambda)_p} \phi_a$ <p>donde “a” y “p” se refieren al actinómetro y PBSA respectivamente, <math>L_\lambda \varepsilon_\lambda</math> son la irradiancia de la lámpara y el coeficiente de extinción para una longitud de onda concreta. Por último, el sumatorio del producto de ambos representa la absorción de luz.</p> <p>Determinación de la cte de velocidad de segundo orden:</p> $\ln \left( \frac{[PBSA]_t}{[PBSA]_0} \right) = \frac{k_{HO^\bullet, PBSA}}{k_{HO^\bullet, BA}} \ln \left( \frac{[BA]_t}{[BA]_0} \right)$ <p>Cálculo del factor de apantallamiento de luz:</p> $S_\lambda = \frac{1 - 10^{-\alpha_\lambda l}}{2.303 \alpha_\lambda l}$ <p>Donde l(cm) es la longitud del tubo de ensayo y <math>\alpha_\lambda</math> es la atenuación específica para una longitud de onda.</p>
Esquema de los procesos propuestos por el modelo	A – Fotólisis directa B – Fotólisis indirecta



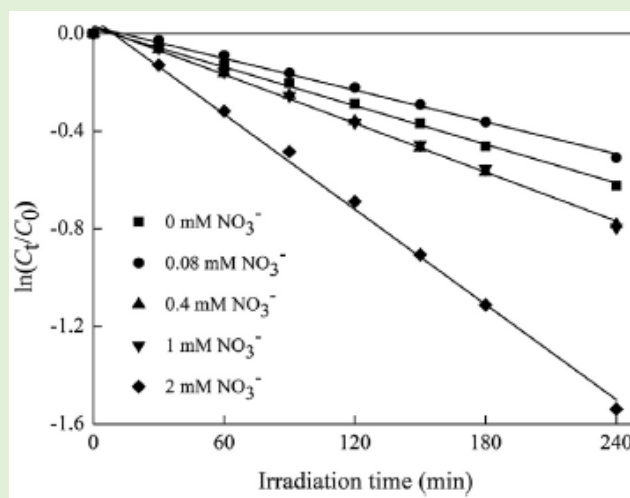
## RESULTADOS OBTENIDOS

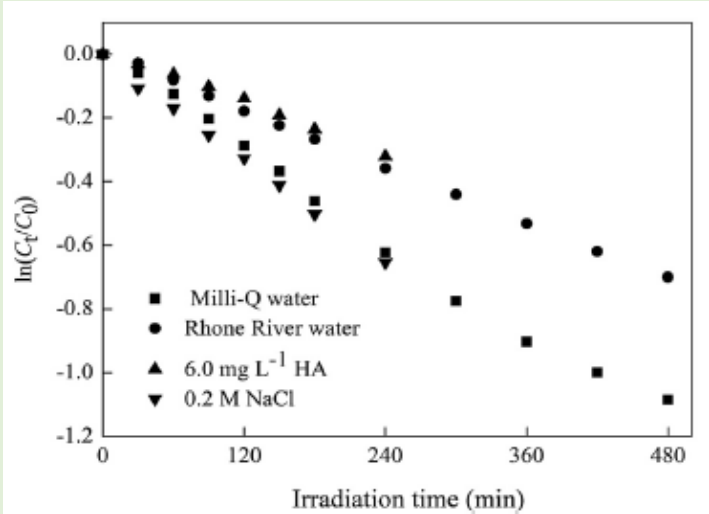
### Resultados

- a) Comparación de la fotólisis directa de  $10\mu\text{M}$  de PBSA para distintos niveles de pH  
b) Efecto del oxígeno disuelto en la fotólisis directa del PBSA



- Efecto del nitrato en distintas cantidades en la fotodegradación de  $10\mu\text{M}$  de PBSA



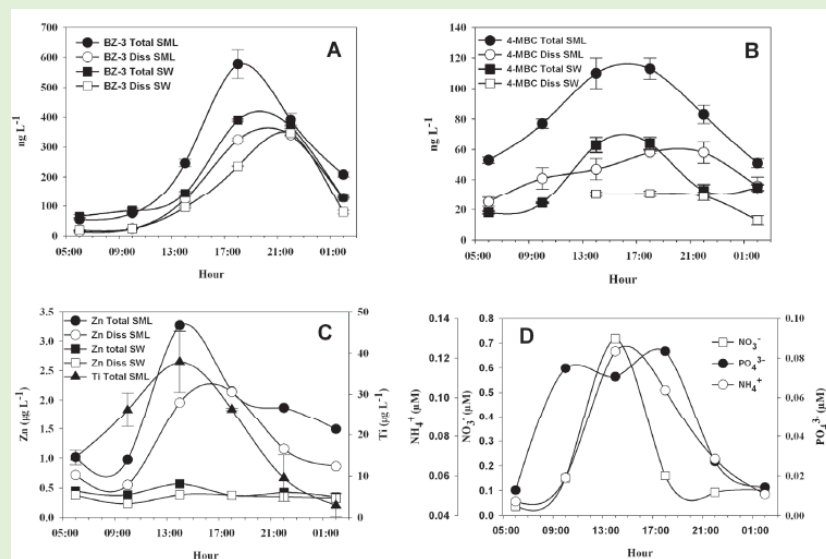
	<p>- Fotólisis del PBSA en agua purificada, agua de río y en presencia de ácidos húmicos y NaCl.</p> 
Grado de ajuste del modelo	-
Predicciones del modelo	-
<b>CONCLUSIONES</b>	
Principales conclusiones globales del artículo	<ul style="list-style-type: none"> <li>- El proceso de fotólisis directa para la eliminación del PBSA es mucho más efectivo que otros procesos como la sorción o la degradación biológica.</li> <li>- Las velocidades de degradación depende de diversos factores (Zona, época del año...)</li> <li>- Es necesario estudiar la toxicidad de estos procesos para evitar así alteraciones en los ecosistemas.</li> </ul>

ASPECTOS GLOBALES																																																																																																																																																																																																													
Referencia	(Tovar-Sánchez et al., 2013)																																																																																																																																																																																																												
Título	Sunscreen Products as Emerging Pollutants to Coastal Waters																																																																																																																																																																																																												
Objetivo	Estudio de los protectores solares como fuente de químicos orgánicos e inorgánicos en el medio acuático																																																																																																																																																																																																												
Escala del estudio	Campo y laboratorio																																																																																																																																																																																																												
¿Qué modelan/ estudian?	UV-filters: BZ-3, 4-MBC, (Campo) Metales: Ti, Zn (Campo) Nutrientes: PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , SiO <sub>2</sub> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (Campo y laboratorio)																																																																																																																																																																																																												
CONDICIONES DE OPERACIÓN																																																																																																																																																																																																													
Agua	En campo: Mar Mediterráneo (Mallorca, España) En laboratorio: Agua de mar artificial																																																																																																																																																																																																												
Crema Solar / Compuestos añadidos	15g crema en 500mL de agua de mar artificial (37g NaCl/L)																																																																																																																																																																																																												
Estimación de entrada de elementos desde la crema al medio	Cada hora, se estima que el 25% de los turistas entran en el agua y que solo el 10% de la crema se disuelve en el agua. La cantidad media de entrada es de 0.08µM/g de P																																																																																																																																																																																																												
Concentración inicial de los elementos modelados en la crema y/o en el agua y/o en la disolución preparada	<div>Table 1. Midday concentration ± standard deviation (n = 3) of BZ-3 (ng L<sup>-1</sup>), 4-MBC (ng L<sup>-1</sup>), Ti (µg L<sup>-1</sup>), Zn (µg L<sup>-1</sup>) and nutrients (nmol.L<sup>-1</sup>) in the unfiltered (Total) and filtered (&lt;0.22 µm; Diss) fraction of the Surface microlayer (SML) and Subsurface (1 cm) seawater (SW) samples.</div> <table><tr><th rowspan="2">Beach</th><th rowspan="2">Sampling stations</th><th colspan="4">Total SML</th><th colspan="8">Diss SML</th></tr><tr><th>BZ-3</th><th>4-MBC</th><th>Ti</th><th>Zn</th><th>BZ-3</th><th>4-MBC</th><th>Ti</th><th>Zn</th><th>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></th><th>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></th><th>NO<sub>2</sub><sup>-</sup></th><th>SiO<sub>2</sub></th><th>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></th></tr><tr><td>Palmira</td><td>St.1</td><td>245.6 ± 12.0</td><td>109.6 ± 10.0</td><td>37.6 ± 7.3</td><td>3.3</td><td>123 ± 8.4</td><td>46.7 ± 6.7</td><td>nd</td><td>2.0</td><td>70.5</td><td>718.8</td><td>37.8</td><td>5001.9</td><td>123.4</td></tr><tr><td>Santa Ponça</td><td>St.2</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td></tr><tr><td>Santa Ponça</td><td>St.3</td><td>174.8 ± 10.5</td><td>59.8 ± 3.9</td><td>12.1 ± 1.2</td><td>10.8</td><td>156.1 ± 6.0</td><td>55.4 ± 1.2</td><td>nd</td><td>7.7</td><td>8.5</td><td>452.5</td><td>3.9</td><td>5032.8</td><td>55.3</td></tr><tr><td>Santa Ponça</td><td>St.4</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td></tr><tr><td>Ses Salines (control)</td><td>St.5</td><td>15.8 ± 3.0</td><td>25.7 ± 1.2</td><td>23.7 ± 1.7</td><td>0.8</td><td>nd</td><td>nd</td><td>nd</td><td>0.5</td><td>153.5</td><td>933.0</td><td>38.5</td><td>969.6</td><td>66.5</td></tr></table> <table><tr><th rowspan="2"></th><th rowspan="2"></th><th colspan="4">Total SW</th><th colspan="8">Diss SW</th></tr><tr><th>BZ-3</th><th>4-MBC</th><th>Ti</th><th>Zn</th><th>BZ-3</th><th>4-MBC</th><th>Ti</th><th>Zn</th><th>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></th><th>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></th><th>NO<sub>2</sub><sup>-</sup></th><th>SiO<sub>2</sub></th><th>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></th></tr><tr><td>Palmira</td><td>St.1</td><td>143.6 ± 7.4</td><td>62.5 ± 4.5</td><td>nd</td><td>0.6</td><td>95.8 ± 2.9</td><td>30.5 ± 1.6</td><td>nd</td><td>0.4</td><td>14.2</td><td>161.2</td><td>nd</td><td>6603.5</td><td>129.5</td></tr><tr><td>Santa Ponça</td><td>St.2</td><td>76.2 ± 4.6</td><td>65.0 ± 5.0</td><td>nd</td><td>1.0</td><td>40.4 ± 2.6</td><td>37.4 ± 3.1</td><td>nd</td><td>0.9</td><td>nd</td><td>1218.1</td><td>nd</td><td>6209.9</td><td>81.9</td></tr><tr><td>Santa Ponça</td><td>St.3</td><td>155.4 ± 5.6</td><td>31.4 ± 2.5</td><td>nd</td><td>0.7</td><td>119.6 ± 1.7</td><td>29.3 ± 5.0</td><td>nd</td><td>0.7</td><td>nd</td><td>15.6</td><td>nd</td><td>5414.3</td><td>84.4</td></tr><tr><td>Santa Ponça</td><td>St.4</td><td>314.8 ± 2.9</td><td>47.5 ± 3.9</td><td>nd</td><td>0.7</td><td>241.9 ± 5.2</td><td>14.7 ± 4.0</td><td>nd</td><td>0.9</td><td>nd</td><td>299.0</td><td>100.3</td><td>6541.2</td><td>81.5</td></tr><tr><td>Ses Salines (control)</td><td>St.5</td><td>36.3 ± 2.2</td><td>26.6 ± 2.0</td><td>nd</td><td>0.1</td><td>nd</td><td>nd</td><td>nd</td><td>0.1</td><td>95.1</td><td>2892.3</td><td>7.0</td><td>702.1</td><td>66.2</td></tr></table> <div>(-) not collected; nd not detected.</div>	Beach	Sampling stations	Total SML				Diss SML								BZ-3	4-MBC	Ti	Zn	BZ-3	4-MBC	Ti	Zn	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	SiO <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Palmira	St.1	245.6 ± 12.0	109.6 ± 10.0	37.6 ± 7.3	3.3	123 ± 8.4	46.7 ± 6.7	nd	2.0	70.5	718.8	37.8	5001.9	123.4	Santa Ponça	St.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Santa Ponça	St.3	174.8 ± 10.5	59.8 ± 3.9	12.1 ± 1.2	10.8	156.1 ± 6.0	55.4 ± 1.2	nd	7.7	8.5	452.5	3.9	5032.8	55.3	Santa Ponça	St.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ses Salines (control)	St.5	15.8 ± 3.0	25.7 ± 1.2	23.7 ± 1.7	0.8	nd	nd	nd	0.5	153.5	933.0	38.5	969.6	66.5			Total SW				Diss SW								BZ-3	4-MBC	Ti	Zn	BZ-3	4-MBC	Ti	Zn	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	SiO <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Palmira	St.1	143.6 ± 7.4	62.5 ± 4.5	nd	0.6	95.8 ± 2.9	30.5 ± 1.6	nd	0.4	14.2	161.2	nd	6603.5	129.5	Santa Ponça	St.2	76.2 ± 4.6	65.0 ± 5.0	nd	1.0	40.4 ± 2.6	37.4 ± 3.1	nd	0.9	nd	1218.1	nd	6209.9	81.9	Santa Ponça	St.3	155.4 ± 5.6	31.4 ± 2.5	nd	0.7	119.6 ± 1.7	29.3 ± 5.0	nd	0.7	nd	15.6	nd	5414.3	84.4	Santa Ponça	St.4	314.8 ± 2.9	47.5 ± 3.9	nd	0.7	241.9 ± 5.2	14.7 ± 4.0	nd	0.9	nd	299.0	100.3	6541.2	81.5	Ses Salines (control)	St.5	36.3 ± 2.2	26.6 ± 2.0	nd	0.1	nd	nd	nd	0.1	95.1	2892.3	7.0	702.1	66.2
Beach	Sampling stations			Total SML				Diss SML																																																																																																																																																																																																					
		BZ-3	4-MBC	Ti	Zn	BZ-3	4-MBC	Ti	Zn	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	SiO <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>																																																																																																																																																																																															
Palmira	St.1	245.6 ± 12.0	109.6 ± 10.0	37.6 ± 7.3	3.3	123 ± 8.4	46.7 ± 6.7	nd	2.0	70.5	718.8	37.8	5001.9	123.4																																																																																																																																																																																															
Santa Ponça	St.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-																																																																																																																																																																																															
Santa Ponça	St.3	174.8 ± 10.5	59.8 ± 3.9	12.1 ± 1.2	10.8	156.1 ± 6.0	55.4 ± 1.2	nd	7.7	8.5	452.5	3.9	5032.8	55.3																																																																																																																																																																																															
Santa Ponça	St.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-																																																																																																																																																																																															
Ses Salines (control)	St.5	15.8 ± 3.0	25.7 ± 1.2	23.7 ± 1.7	0.8	nd	nd	nd	0.5	153.5	933.0	38.5	969.6	66.5																																																																																																																																																																																															
		Total SW				Diss SW																																																																																																																																																																																																							
		BZ-3	4-MBC	Ti	Zn	BZ-3	4-MBC	Ti	Zn	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	SiO <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>																																																																																																																																																																																															
Palmira	St.1	143.6 ± 7.4	62.5 ± 4.5	nd	0.6	95.8 ± 2.9	30.5 ± 1.6	nd	0.4	14.2	161.2	nd	6603.5	129.5																																																																																																																																																																																															
Santa Ponça	St.2	76.2 ± 4.6	65.0 ± 5.0	nd	1.0	40.4 ± 2.6	37.4 ± 3.1	nd	0.9	nd	1218.1	nd	6209.9	81.9																																																																																																																																																																																															
Santa Ponça	St.3	155.4 ± 5.6	31.4 ± 2.5	nd	0.7	119.6 ± 1.7	29.3 ± 5.0	nd	0.7	nd	15.6	nd	5414.3	84.4																																																																																																																																																																																															
Santa Ponça	St.4	314.8 ± 2.9	47.5 ± 3.9	nd	0.7	241.9 ± 5.2	14.7 ± 4.0	nd	0.9	nd	299.0	100.3	6541.2	81.5																																																																																																																																																																																															
Ses Salines (control)	St.5	36.3 ± 2.2	26.6 ± 2.0	nd	0.1	nd	nd	nd	0.1	95.1	2892.3	7.0	702.1	66.2																																																																																																																																																																																															
Luz UV	Campo: Ciclo diario Laboratorio: Luz diurna																																																																																																																																																																																																												
Temperatura	25ºC (Temperatura ambiente)																																																																																																																																																																																																												
Tiempo de los experimentos	Laboratorio: 0-110h																																																																																																																																																																																																												
Otras condiciones	Se remueve la disolución magnéticamente durante 5 días a 300rpm																																																																																																																																																																																																												
MODELADO MATEMATICO																																																																																																																																																																																																													
Tipo de modelado y mecanismos que contempla: Reacción completa, reacciones de equilibrio, disolución, adsorción, adsorción reactiva....	Disolución																																																																																																																																																																																																												
Esquema de los procesos propuestos por el modelo	-																																																																																																																																																																																																												

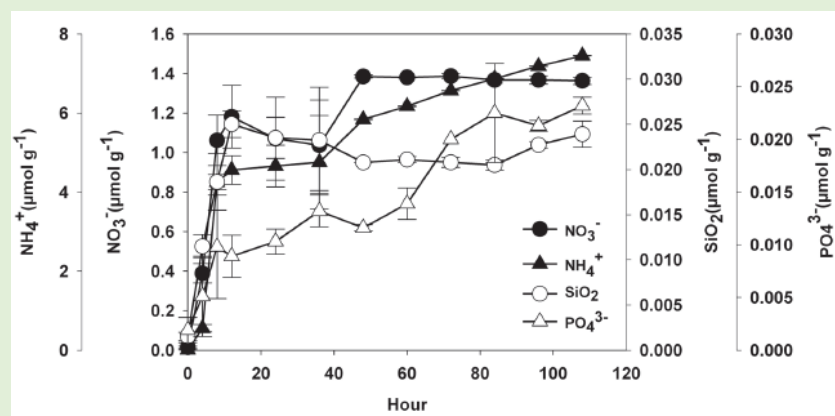
## RESULTADOS OBTENIDOS

### Resultados

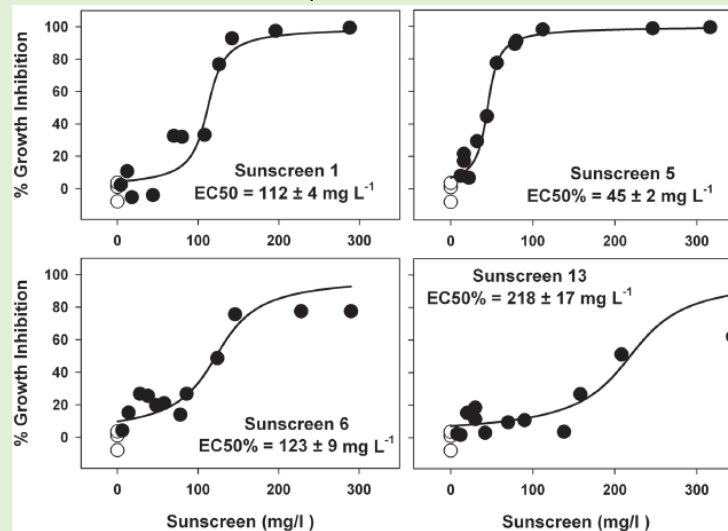
Concentración de BZ-3(A), 4-MBC(B), Zn(C), Ti(C) y nutrientes(D) en agua filtrada (Diss) y sin filtrar(Total) de la capa de agua superficial(SML) y la que se encuentra a 1cm de la superficie(SW)



- Cinética de liberación de nutrientes de un protector solar comercial en el agua



- Tasa de inhibición de crecimiento de *Chaetoceros gracilis* expuesta a diferentes concentraciones de protectores solares tras 72h de cultivo



<b>Grado de ajuste del modelo</b>	-
<b>Predicciones del modelo</b>	-
<b>CONCLUSIONES</b>	
<b>Principales conclusiones globales del artículo</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- El crecimiento de población que viven cerca de la costa y el creciente uso de este tipo de productos para el cuidado de la piel generan un alto volumen de contaminantes que se liberan directamente en agua degradando los ecosistemas marinos.</li> <li>- Los resultados muestran que, pese a que también se liberan ciertos micronutrientes, los contaminantes inhiben el crecimiento de algunas especies de algas y phytoplankton.</li> </ul>

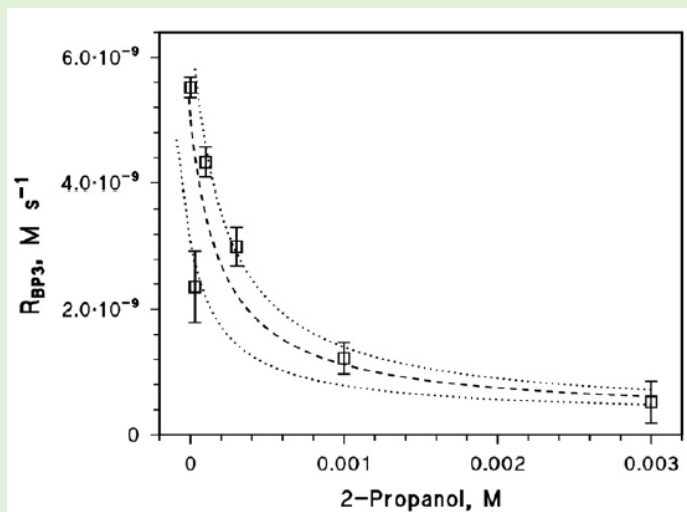
ASPECTOS GLOBALES	
Referencia	(Vione et al., 2013a)
Título	Phototransformation of the sunlight filter benzophenone-3 (2-hydroxy-4-methoxybenzophenone) under conditions relevant to surface waters
Objetivo	Estudio de la cinética de transformación fotoquímica del BP3 en aguas de superficie
Escala del estudio	Laboratorio
¿Qué modelan/ estudian?	BP-3
CONDICIONES DE OPERACIÓN	
Agua	Aguas de superficie
Crema Solar / Compuestos añadidos	BP-3 (98%)
Estimación de entrada de elementos desde la crema al medio	-
Concentración inicial de los elementos modelados en la crema y/o en el agua y/o en la disolución preparada	-
Luz UV	Irradiación: Philips TL 01 UVB ( $3\pm0,2\text{Wm}^{-2}$ ) en un rango de 300-400nm Fotólisis directa: Philips TLK 05 UVA ( $28\pm2\text{Wm}^{-2}$ ) en un rango de 300-400nm Fotodegradación (RB): Philips TL D 18W/16 ( $11\pm1\text{Wm}^{-2}$ ) de 545nm
Temperatura	40-320°C
Tiempo de los experimentos	Fotólisis directa: 7 días
Otras condiciones	-
MODELADO MATEMATICO	
Tipo de modelado y mecanismos que contempla: Reacción completa, reacciones de equilibrio, disolución, adsorción, adsorción reactiva....	<p><b>Datos cinéticos:</b> La tendencia en el tiempo del BP-3 sometido a un proceso de irradiación es de pseudo-primer orden. Las velocidades de reacción se determinan ajustando la evolución del tiempo a partir de ecuaciones de la forma <math>C_t C_0^{-1} = \exp(-kt)</math> donde <math>C_t</math> es la concentración de BP3 para un tiempo de irradiación <math>t</math>, <math>C_0</math> es la concentración inicial y <math>k</math> es la constante de degradación de pseudo-primer orden.</p> <p><b>Modelado fotoquímico:</b></p>
Esquema de los procesos propuestos por el modelo	$\text{NO}_3^- + h\nu + \text{H}^+ \rightarrow \cdot\text{OH} + \cdot\text{NO}_2 [\Phi_1 = 0.01]$ $2 - \text{Propanol} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{R}^{\cdot} [k_2 = 1.9 \cdot 10^9 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}]$ $\text{BP3} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Intermediates}' [k_3] \quad \text{RB} + h\nu + \text{O}_2 \rightarrow \text{RB} + {}^1\text{O}_2$ $\text{R}^{\cdot} + \text{BP3} \rightarrow \text{Intermediates}'' [k_4] \quad \text{BP3} + {}^1\text{O}_2 \rightarrow \text{Intermediates} [k_{11}]$ $\text{R}^{\cdot} + \text{S}_i \rightarrow \text{Intermediates}''' [k_{si}] \quad {}^1\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 [k_{12} = 2.5 \cdot 10^5 \text{s}^{-1}]$



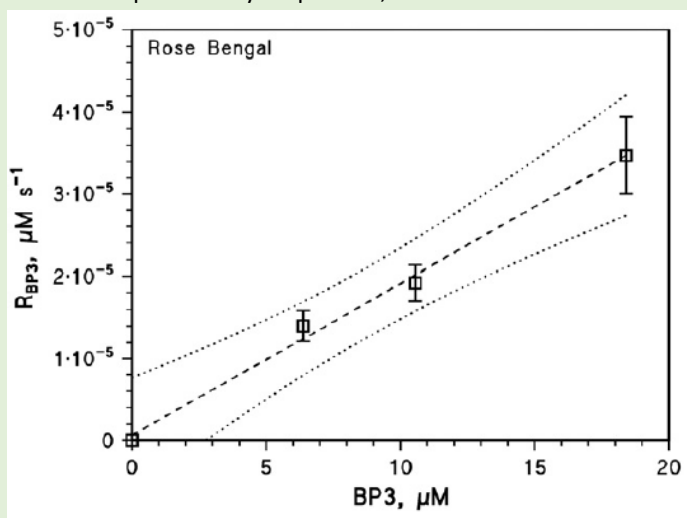
## RESULTADOS OBTENIDOS

### Resultados

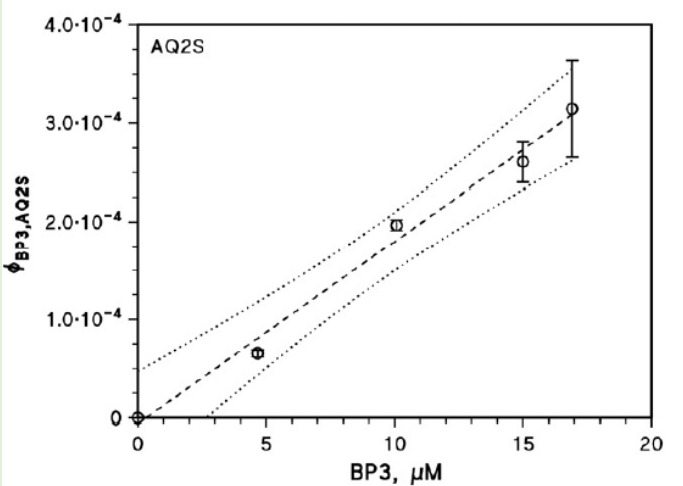
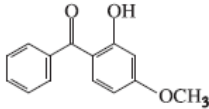
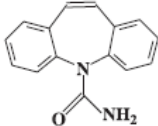
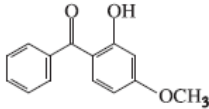
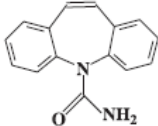
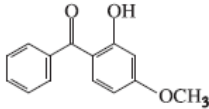
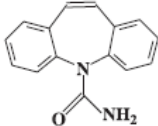
- Tasa inicial de transformación del BP3 ( $R_{BP3}$ ) en función de la concentración de 2-propanol tras irradiación con UVB de 10 mM de  $\text{NaNO}_3$  y un pH de 6,5.



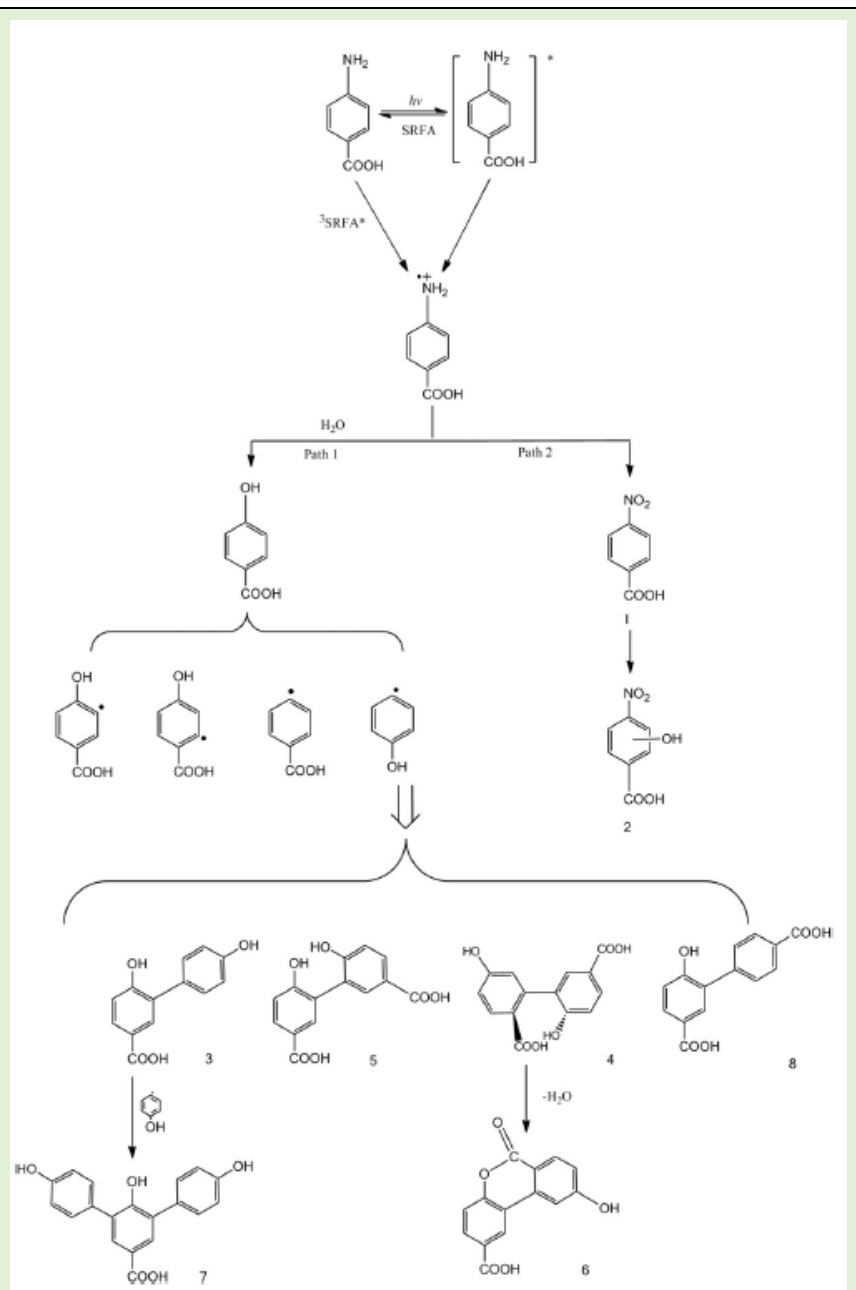
- Tendencia de la tasa de transformación del BP3 ( $R_{BP3}$ ) tras la irradiación con luz amarilla de 10  $\mu\text{M}$  de RB y un pH de 6,5.



- Rendimiento cuántico de la transformación de BP3 tras irradiar con UVA 0,1mM de AQ2S a un pH 6,5. Los resultados están en función de la concentración de BP3.

	<div></div>																								
	<table><tr><th>Photochemical parameter</th><th colspan="2">Parameter value</th></tr><tr><td></td><td><i>S</i> = BP3 (this work)</td><td><i>S</i> = Carbamazepine (De Laurentiis et al., 2012b)</td></tr><tr><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td>Φ<sub>S</sub></td><td>(3.1 ± 0.3) · 10<sup>-5</sup> mole Einstein<sup>-1</sup></td><td>(7.8 ± 1.8) · 10<sup>-4</sup> mole Einstein<sup>-1</sup></td></tr><tr><td>k<sub>S,·OH</sub></td><td>(2.0 ± 0.4) · 10<sup>10</sup> M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup></td><td>(1.8 ± 0.2) · 10<sup>10</sup> M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup></td></tr><tr><td>k<sub>S,CO<sub>3</sub>·-</sub></td><td>&lt; 5 · 10<sup>7</sup> M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup></td><td>Negligible</td></tr><tr><td>k<sub>S,·O<sub>2</sub></sub></td><td>(2.0 ± 0.1) · 10<sup>5</sup> M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup></td><td>(1.9 ± 0.1) · 10<sup>5</sup> M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup></td></tr><tr><td>k<sub>S,3CDOM*</sub></td><td>(1.1 ± 0.1) · 10<sup>9</sup> M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup></td><td>(7.0 ± 0.2) · 10<sup>8</sup> M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup></td></tr></table> <p>Rendimientos cuánticos bajo radiación UVA y valores de las constantes de transformación de las reacciones del BP3 con ·OH, CO<sub>3</sub>·-, O<sub>2</sub> y AQ2S.</p>	Photochemical parameter	Parameter value			<i>S</i> = BP3 (this work)	<i>S</i> = Carbamazepine (De Laurentiis et al., 2012b)				Φ <sub>S</sub>	(3.1 ± 0.3) · 10 <sup>-5</sup> mole Einstein <sup>-1</sup>	(7.8 ± 1.8) · 10 <sup>-4</sup> mole Einstein <sup>-1</sup>	k <sub>S,·OH</sub>	(2.0 ± 0.4) · 10 <sup>10</sup> M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	(1.8 ± 0.2) · 10 <sup>10</sup> M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	k <sub>S,CO<sub>3</sub>·-</sub>	< 5 · 10 <sup>7</sup> M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	Negligible	k <sub>S,·O<sub>2</sub></sub>	(2.0 ± 0.1) · 10 <sup>5</sup> M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	(1.9 ± 0.1) · 10 <sup>5</sup> M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	k <sub>S,3CDOM*</sub>	(1.1 ± 0.1) · 10 <sup>9</sup> M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	(7.0 ± 0.2) · 10 <sup>8</sup> M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
Photochemical parameter	Parameter value																								
	<i>S</i> = BP3 (this work)	<i>S</i> = Carbamazepine (De Laurentiis et al., 2012b)																							
																									
Φ <sub>S</sub>	(3.1 ± 0.3) · 10 <sup>-5</sup> mole Einstein <sup>-1</sup>	(7.8 ± 1.8) · 10 <sup>-4</sup> mole Einstein <sup>-1</sup>																							
k <sub>S,·OH</sub>	(2.0 ± 0.4) · 10 <sup>10</sup> M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	(1.8 ± 0.2) · 10 <sup>10</sup> M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>																							
k <sub>S,CO<sub>3</sub>·-</sub>	< 5 · 10 <sup>7</sup> M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	Negligible																							
k <sub>S,·O<sub>2</sub></sub>	(2.0 ± 0.1) · 10 <sup>5</sup> M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	(1.9 ± 0.1) · 10 <sup>5</sup> M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>																							
k <sub>S,3CDOM*</sub>	(1.1 ± 0.1) · 10 <sup>9</sup> M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	(7.0 ± 0.2) · 10 <sup>8</sup> M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>																							
Grado de ajuste del modelo	-																								
Predicciones del modelo	-																								
CONCLUSIONES																									
Principales conclusiones globales del artículo	<ul style="list-style-type: none"><li>- El BP-3 en agua de superficie se degrada principalmente por fotólisis directa y reacciona con ·OH y CDOM.</li><li>- La fotólisis de siempre toma un papel importante, pero las reacciones con OH* toman mayor importancia con bajas concentraciones de DOC y aquellas con CDOM a altas concentraciones de DOC.</li><li>- La vida media del BP-3 aumenta con la profundidad y la concentración de DOC debido a la poca iluminación.</li><li>- El BP-3 es capaz de absorber un mayor rango del espectro de luz.</li><li>- La presencia de radicales OH* hace que la vida media del BP-3 aumente 1,5-2 veces a si estuviera en agua en condiciones normales.</li></ul>																								

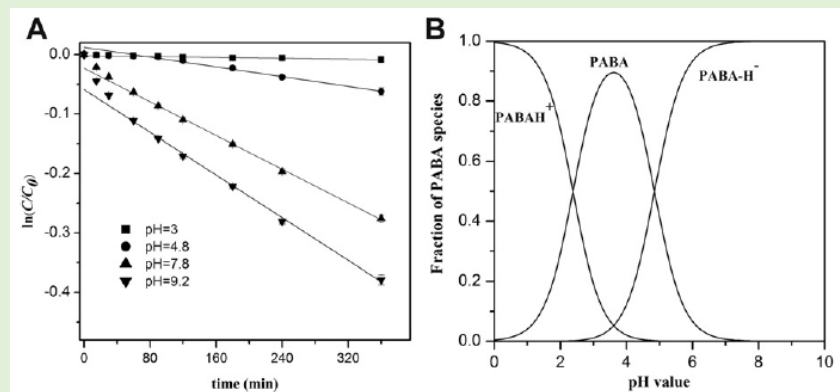
ASPECTOS GLOBALES	
Referencia	(Zhou et al., 2013)
Título	Aquatic photodegradation of sunscreen agent p-aminobenzoic acid in the presence of dissolved organic matter
Objetivo	Estudio del papel de cuatro tipos distintos de DOM en la fotólisis del PABA radiación solar simulada en disoluciones acuáticas
Escala del estudio	Laboratorio
¿Qué modelan/ estudian?	PABA
CONDICIONES DE OPERACIÓN	
Agua	Suwannee River y Nordic Lake (AZ, EE.UU)
Crema Solar / Compuestos añadidos	PABA (p-aminobenzoic acid al 99%)
Estimación de entrada de elementos desde la crema al medio	-
Concentración inicial de los elementos modelados en la crema y/o en el agua y/o en la disolución preparada	10 mgL <sup>-1</sup> de PABA
Luz UV	Lámpara de xenón (1000W, λ>280nm)
Temperatura	4°C (Almacenamiento de disoluciones)
Tiempo de los experimentos	6 horas (Fotólisis directa)
Otras condiciones	Los experimentos se realizan para distintos valores de pH
MODELADO MATEMATICO	
Tipo de modelado y mecanismos que contempla: Reacción completa, reacciones de equilibrio, disolución, adsorción, adsorción reactiva....	Disolución de PABA en las muestras de agua. Degradación de PABA en presencia de distintos tipos de DOM
Esquema de los procesos propuestos por el modelo	$^1\text{PABA}^* / ^3\text{PABA}^* + \text{PABA} \rightarrow \text{PABA}^{+\cdot} + \text{PABA}^{-\cdot}$ $^1\text{PABA}^* / ^3\text{PABA}^* \rightarrow \text{PABA}^{+\cdot} + \text{PABA}^{-\cdot}$ $^3\text{SRFA}^* + \text{PABA} \rightarrow \text{SRFA}^{+\cdot} + \text{PABA}^{-\cdot}$ $^3\text{SRFA}^* + \text{PABA} \rightarrow \text{SRFA}^{-\cdot} + \text{PABA}^{+\cdot}$ $^3\text{SRFA}^* + \text{PABA} \rightarrow \text{SRFA} + ^3\text{PABA}^*$ $\text{SRFA} + ^3\text{PABA}^* \rightarrow ^3\text{SRFA}^* + \text{PABA}$ $\Delta G_1^a = \text{VEA}_{\text{S0}} + \text{VIE}^b < 0$ $\Delta G_2 = \text{VEA}_{\text{S1/T1}} + \text{VIE}_{\text{S0}} < 0^c$ $\Delta G_3 = \text{VEA}_{\text{S1/T1}} + \text{VIE}_{\text{S1/T1}} < 0$ $\Delta G_4 = \text{VEA}_{\text{S0}} + \text{VIE}_{\text{T1}}(\text{SRFA}) < 0$ $\Delta G_5 = \text{VEA}_{\text{T1}}(\text{SRFA}) + \text{VIE}_{\text{S0}} < 0$ $E_{\text{T1}}(\text{SRFA}) > E_{\text{T1}}(\text{PABA})$ $E_{\text{T1}}(\text{SRFA}) < E_{\text{T1}}(\text{PABA})$



## RESULTADOS OBTENIDOS

### Resultados

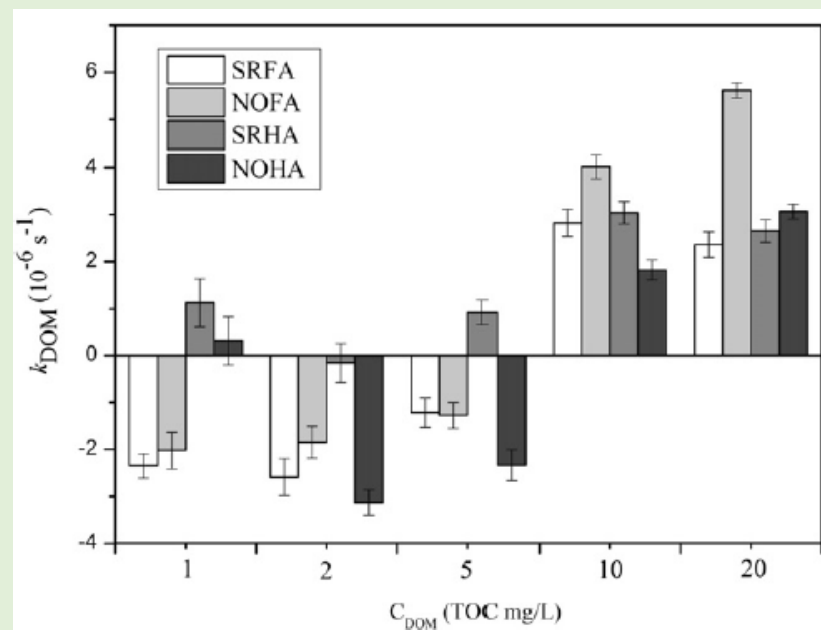
- Fotólisis directa del PABA a distintos valores de pH bajo luz simulada (A) y la fracción de PABA restante a diferentes pH.



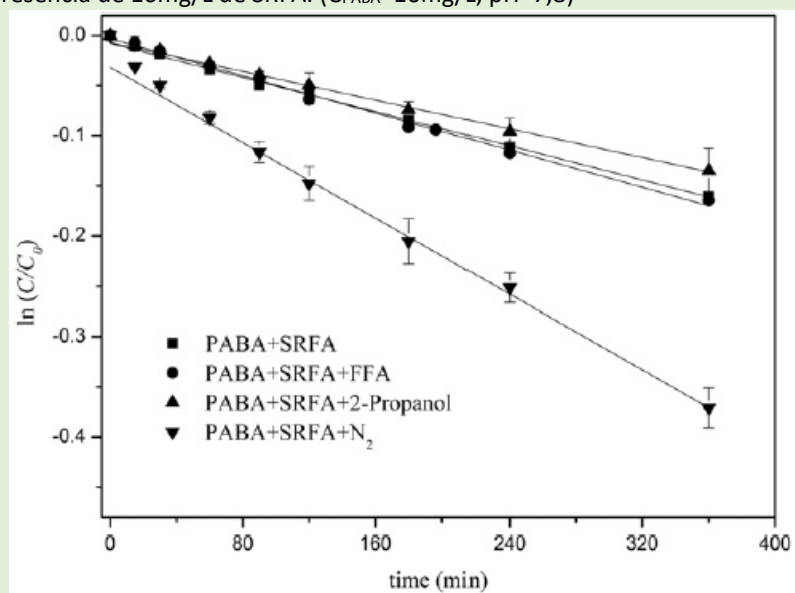
- Constantes de la fotólisis del PABA ( $k_{\text{PABA}}$ ) en presencia de los 4 tipos de DOM a diferentes concentraciones y pH 7,8.

$C_{\text{DOM}}$ (mg C L <sup>-1</sup> )	$k(10^6 \text{ s}^{-1})$			
	SRFA	NOFA	SRHA	NOHA
1	9.47 ± 0.09	9.67 ± 0.22	12.44 ± 0.35	12.00 ± 0.35
2	8.35 ± 0.24	9.09 ± 0.18	10.78 ± 0.26	8.18 ± 0.11
5	8.09 ± 0.18	8.03 ± 0.14	9.47 ± 0.14	7.34 ± 0.19
10	10.37 ± 0.18	11.06 ± 0.15	9.33 ± 0.14	9.74 ± 0.10
20	7.39 ± 0.20	10.14 ± 0.10	7.43 ± 0.17	8.35 ± 0.08

- Valores de las  $k_{\text{DOM}}$  de cuatro tipos distintos de DOM en distintas concentraciones.



- Efecto del oxígeno disuelto y la posible formación de radicales OH\* en presencia de 10mg/L de SRFA. ( $C_{\text{PABA}}$ =10mg/L, pH=7,8)



	<p>- Efecto del ácido sórbico, benzofenona, glicina e histidina en la fotólisis del PABA.</p> <table border="1"><caption>Estimated data points from the graph</caption><thead><tr><th>time (min)</th><th>PABA</th><th>PABA + sorbic acid</th><th>PABA + benzophenone</th><th>PABA + glycine</th><th>PABA + histidine</th></tr></thead><tbody><tr><td>0</td><td>0.0</td><td>0.0</td><td>0.0</td><td>0.0</td><td>0.0</td></tr><tr><td>40</td><td>-0.05</td><td>-0.02</td><td>-0.08</td><td>-0.12</td><td>-0.06</td></tr><tr><td>80</td><td>-0.10</td><td>-0.04</td><td>-0.16</td><td>-0.24</td><td>-0.12</td></tr><tr><td>120</td><td>-0.15</td><td>-0.06</td><td>-0.24</td><td>-0.32</td><td>-0.18</td></tr><tr><td>160</td><td>-0.20</td><td>-0.08</td><td>-0.32</td><td>-0.40</td><td>-0.24</td></tr><tr><td>200</td><td>-0.25</td><td>-0.10</td><td>-0.40</td><td>-0.48</td><td>-0.30</td></tr><tr><td>240</td><td>-0.30</td><td>-0.12</td><td>-0.48</td><td>-0.56</td><td>-0.36</td></tr><tr><td>280</td><td>-0.35</td><td>-0.14</td><td>-0.56</td><td>-0.64</td><td>-0.42</td></tr><tr><td>320</td><td>-0.40</td><td>-0.16</td><td>-0.64</td><td>-0.72</td><td>-0.48</td></tr></tbody></table>	time (min)	PABA	PABA + sorbic acid	PABA + benzophenone	PABA + glycine	PABA + histidine	0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	40	-0.05	-0.02	-0.08	-0.12	-0.06	80	-0.10	-0.04	-0.16	-0.24	-0.12	120	-0.15	-0.06	-0.24	-0.32	-0.18	160	-0.20	-0.08	-0.32	-0.40	-0.24	200	-0.25	-0.10	-0.40	-0.48	-0.30	240	-0.30	-0.12	-0.48	-0.56	-0.36	280	-0.35	-0.14	-0.56	-0.64	-0.42	320	-0.40	-0.16	-0.64	-0.72	-0.48
time (min)	PABA	PABA + sorbic acid	PABA + benzophenone	PABA + glycine	PABA + histidine																																																								
0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0																																																								
40	-0.05	-0.02	-0.08	-0.12	-0.06																																																								
80	-0.10	-0.04	-0.16	-0.24	-0.12																																																								
120	-0.15	-0.06	-0.24	-0.32	-0.18																																																								
160	-0.20	-0.08	-0.32	-0.40	-0.24																																																								
200	-0.25	-0.10	-0.40	-0.48	-0.30																																																								
240	-0.30	-0.12	-0.48	-0.56	-0.36																																																								
280	-0.35	-0.14	-0.56	-0.64	-0.42																																																								
320	-0.40	-0.16	-0.64	-0.72	-0.48																																																								
Grado de ajuste del modelo	-																																																												
Predicciones del modelo	-																																																												
CONCLUSIONES																																																													
Principales conclusiones globales del artículo	<p>- Se estudia la cinética y mecanismo de fotólisis del PABA en presencia de distintos tipos de DOM mediante experimentos prácticos y cálculos teóricos.</p> <p>- La fotólisis provocada por la luz solar es el principal mecanismo de fotodegradación del PABA en aguas naturales y obedece a una cinética de pseudo-primer orden cuya cte de velocidad se mejora notablemente a medida que el valor del pH aumenta.</p> <p>- En presencia de DOM, disminuye la fotólisis del PABA debido al efecto pantalla de luz y se demuestra tanto en los experimentos prácticos como en los cálculos teóricos incluyendo la transferencia de energía del PABA al DOM.</p> <p>- Los resultados demuestran que los fotoproductos de la fotólisis del PABA con o sin presencia de DOM son casi iguales.</p>																																																												

ASPECTOS GLOBALES	
Referencia	(Arvidsson et al., 2012)
Título	Exploring Potential Use Phase Emissions of Titanium Dioxide Nanoparticles from Sunscreen, Paint, and Cement
Objetivo	Desarrollar un método para estimar las emisiones de NPs de la sociedad al medio natural
Escala del estudio	Laboratorio
¿Qué modelan/estudian?	NPs de TiO <sub>2</sub>
CONDICIONES DE OPERACIÓN	
Agua	-
Crema Solar / Compuestos añadidos	-
Estimación de entrada de elementos desde la crema al medio	-
Concentración inicial de los elementos modelados en la crema y/o en el agua y/o en la disolución preparada	-
Luz UV	-
Temperatura	-
Tiempo de los experimentos	-
Otras condiciones	-
MODELADO MATEMATICO	
Tipo de modelado y mecanismos que contempla: Reacción completa, reacciones de equilibrio, disolución, adsorción, adsorción reactiva....	<p><b>Análisis de flujo de sustancias (SFA):</b> Se basa en el principio de conservación de masa descrito por</p> $\frac{dM}{dt} = \sum m_{in} - \sum m_{out},$ <p>La ecuación que describe el número de partículas, flujos y existencia de un compartimento se puede describir como:</p> $\frac{dN}{dt} = \sum n_{in} - \sum n_{out} + n_s$ <p>Donde N representa el número de partículas existentes, n es el número de partículas/año que fluye y el índice s significa las distintas fuentes.</p>
Esquema de los procesos propuestos por el modelo	<pre> graph TD     Input(( )) --&gt; Production[Production of NPs, Np]     subgraph UsePhase [Use phase, Nu]         Production -- nu --&gt; UsePhase         UsePhase -- eu --&gt; Output1(( ))     end     UsePhase -- w --&gt; Waste[Waste handling, Nw]     Waste -- ew --&gt; Output2(( ))     Waste -- r --&gt; Input     </pre> <p>The diagram illustrates the flow of nanoparticles (NPs) through three main stages: Production, Use phase, and Waste handling.      1. <b>Production of NPs, N<sub>p</sub></b>: The initial input enters this stage. It contains a source term <math>n_{sp}</math> (represented by a circle with a dot) and a sink term (represented by a circle with an 'X'). An output flow <math>n_{ep}</math> exits to the right.     2. <b>Use phase, N<sub>u</sub></b>: This stage is enclosed in a dashed box. It receives input <math>n_u</math> from the production stage. It also contains a source term <math>n_{su}</math> and a sink term. An output flow <math>n_{eu}</math> exits to the right.     3. <b>Waste handling, N<sub>w</sub></b>: This stage receives input <math>n_w</math> from the use phase. It contains a source term <math>n_{sw}</math> and a sink term. It has two outputs: a flow <math>n_{ew}</math> exiting to the right, and a feedback flow <math>n_r</math> that loops back to the input of the production stage.</p>

## RESULTADOS OBTENIDOS

### Resultados

#### - Parámetros de entrada para las ecuaciones del modelo:

Input parameter	Parameter units	Paint	Sunscreen	Self-cleaning cement
Average particle diameter, $d$	nm	250	20	21
Mass concentration in flow, $x_f$	kg/kg	0.1	0.05	0.05
Mass concentration in stock, $x_Q$	kg/kg	0.1	—	0.005
Emission factor, $k$	particles/m <sup>2</sup> /year	$5.0 \times 10^{10}$	—	$5.0 \times 10^{10}$
Product depth, $l$	m	0.001	—	1
Annual product mass flow, $q_a$	kton/year	29,000	72	Neg.
Product stock mass, $Q_a$	kton	550,000	Neg.	Neg.
Per capita consumption, $q/P_i$	kg/capita/year	19	0.07	330
Per capita stock, $Q_i/P_i$	kg/capita	190	Neg.	15,000
Lifetime, $\tau$	years	10	Neg.	46
Product density, $\rho_s$	kg/m <sup>3</sup>	1,500	—	2,400

Notes: nm = nanometer; kg = kilogram; m<sup>2</sup> = square meter; m = meter; kton = kiloton; m<sup>3</sup> = cubic meter; Neg. = negligible. For a thorough description of the sources of the data, see the *Model Input Data* section.

#### - Flujos de entrada actual para la fase de uso, existencia y emisiones de los productos que contienen NPs de TiO<sub>2</sub> incluidos en el estudio y los parámetros estimados para un escenario explorativo:

Scenario	Output parameter	Parameter units	Paint	Sunscreen	Self-cleaning cement
Current scenario	Inflow to use phase, $n_{u,0}$	particles/year	$1.0 \times 10^{25}$	$2.6 \times 10^{25}$	Neg.
	Stock in use, $N_{u,0}$	particles	$1.0 \times 10^{26}$	Neg.	Neg.
	Use phase emissions, $n_{em,0}$	particles/year	$1.1 \times 10^{19}$	$2.6 \times 10^{25}$	Neg.
Explorative scenario	Inflow to use phase, $n_{u,1}$	particles/year	$7 \times 10^{25}$	$2 \times 10^{26}$	$1 \times 10^{30}$
	Stock in use, $N_{u,1}$	particles	$7 \times 10^{26}$	Neg.	$5 \times 10^{31}$
	Use phase emissions, $n_{em,1}$	particles/year	$7 \times 10^{19}$	$2 \times 10^{26}$	$3 \times 10^{21}$

Notes: Neg. = negligible. For a thorough description of the sources of the data, see the *Model Input Data* section.

El escenario de estudio “Explorativo” adopta los aspectos incluidos en *Boxall et al., 2007* que suponían un escenario con 100% de penetración de los productos que contienen NPs y *Robichaud et al., 2009*, que asume que todo el TiO<sub>2</sub> producido estará en forma de nanopartículas en el futuro, mientras que el otro escenario estudia los productos en el porcentaje actual de entrada al medio.

### Grado de ajuste del modelo

-

### Predicciones del modelo

-

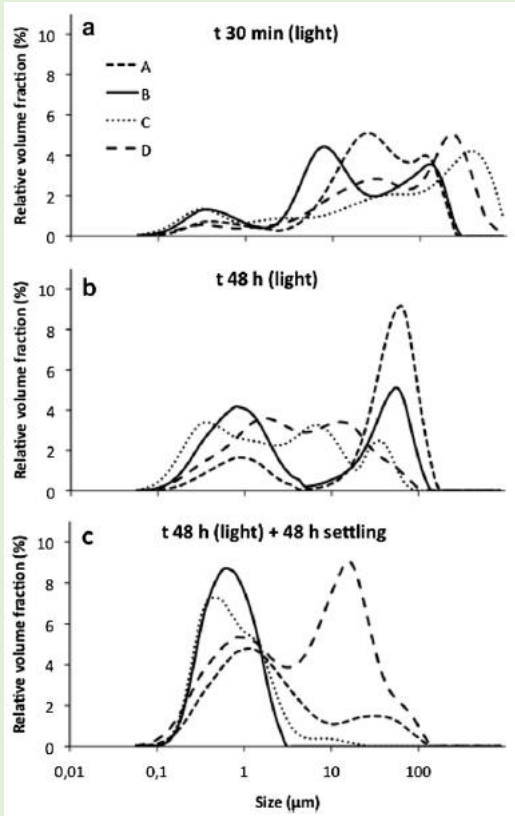
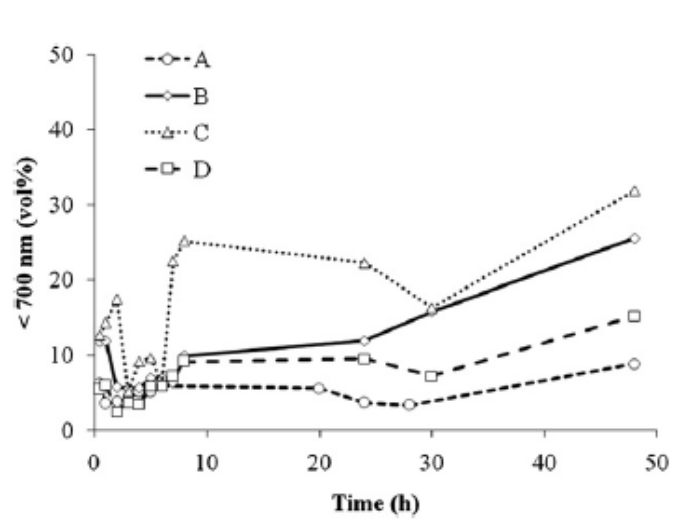
## CONCLUSIONES

### Principales conclusiones globales del artículo

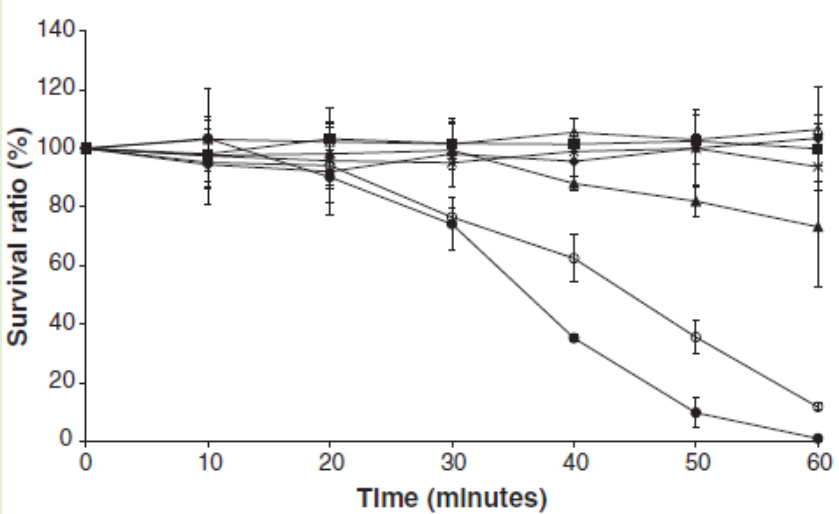
- Este estudio desarrolla una metodología de PFA para el caso de NPs de TiO<sub>2</sub> en pintura, protectores solares y cemento. Esta metodología consiste en una modificación del análisis de flujo de sustancias (SFA) donde se utiliza el número de partículas en lugar de la masa como una métrica de flujo y stock.
- Los resultados indican que las mayores emisiones de NPs de TiO<sub>2</sub> en el momento en que se realizó el estudio se originan por el uso del protector solar a pesar de que otras aplicaciones tienen mayores flujos máscicos de NPs.
- Estos resultados señalan la importancia de aplicar una métrica de flujo adecuada además de tener en cuenta la difusión tecnológica que apunta a la utilización del PFA para estudiar así diferentes escenarios.



ASPECTOS GLOBALES																																																																																																																																																	
Referencia	(Botta et al., 2011)																																																																																																																																																
Título	TiO <sub>2</sub> -based nanoparticles released in water from commercialized sunscreens in a life-cycle perspective: Structures and quantities																																																																																																																																																
Objetivo	Estudio de las nanopartículas con base de TiO <sub>2</sub> liberadas en el agua procedentes de los protectores solares																																																																																																																																																
Escala del estudio	Laboratorio																																																																																																																																																
¿Qué modelan/ estudian?	TiO <sub>2</sub>																																																																																																																																																
CONDICIONES DE OPERACIÓN																																																																																																																																																	
Agua	Agua ultrapura																																																																																																																																																
Crema Solar / Compuestos añadidos	Anthelios XL 50+ Capital Soleil SPF 60+ Solar Expertise 50+ Sun Sensitive Visage SPF 50+																																																																																																																																																
Estimación de entrada de elementos desde la crema al medio y/o en el medio	1.8g de TiO <sub>2</sub> por día y bañista 230 tons/año (Francia)																																																																																																																																																
Concentración inicial de los elementos modelados en la crema y/o en el agua y/o en la disolución preparada	1.5g de crema en 250mL de agua ultrapura																																																																																																																																																
Luz UV	Simulación de la luz diurna (Philips Master HPI-T Plus lamp 400 W). Experimentos en oscuridad																																																																																																																																																
Temperatura	Se mantiene cte a 30°C																																																																																																																																																
Tiempo de los experimentos	Se extraen muestras en las 48h de manera repartida en el tiempo																																																																																																																																																
Otras condiciones	Agitación magnética para simular las condiciones ambientales del medio																																																																																																																																																
MODELADO MATEMATICO																																																																																																																																																	
Tipo de modelado y mecanismos que contempla: Reacción completa, reacciones de equilibrio, disolución, adsorción, adsorción reactiva....	-																																																																																																																																																
Esquema de los procesos propuestos por el modelo	-																																																																																																																																																
RESULTADOS OBTENIDOS DEL MODELO																																																																																																																																																	
Resultado del modelo/ ensayo	- Caracterización química y mineralógica de las cremas <div><div>Table 1 Summary table of results.</div><table><tr><th>Sample</th><th colspan="2">A</th><th colspan="2">B</th><th colspan="2">C</th><th colspan="2">D</th></tr><tr><td>XRD</td><td colspan="2">Rutile</td><td colspan="2">Rutile</td><td colspan="2">Rutile</td><td colspan="2">Rutile</td></tr><tr><td>TiO<sub>2</sub> % (w/w)</td><td colspan="2">3.72</td><td colspan="2">3.99</td><td colspan="2">5.33</td><td colspan="2">5.22</td></tr><tr><td>Weight loss at 110/550/800 °C/residue</td><td colspan="2">48.7/44.1/0.3/6</td><td colspan="2">50.7/43.1/0.3/5.8</td><td colspan="2">43.5/51.3/0.2/5.1</td><td colspan="2">49.3/41.6/1.3/7.8</td></tr><tr><td>Water/organic ratio</td><td colspan="2">1.1</td><td colspan="2">1.2</td><td colspan="2">0.9</td><td colspan="2">1.2</td></tr><tr><td>Mineral/water ratio</td><td colspan="2">0.1</td><td colspan="2">0.1</td><td colspan="2">0.1</td><td colspan="2">0.2</td></tr><tr><td>Colloid phase</td><td colspan="2">Light</td><td colspan="2">Light</td><td colspan="2">Light</td><td colspan="2">Light</td></tr><tr><td>Colloidal solid content* (g/L)</td><td colspan="2">0.72</td><td colspan="2">1.13</td><td colspan="2">0.95</td><td colspan="2">0.75</td></tr><tr><td>Colloid phase formed (wt%)</td><td colspan="2">24</td><td colspan="2">38</td><td colspan="2">32</td><td colspan="2">19</td></tr><tr><td>Ti (mg/L)<sup>b</sup></td><td colspan="2">18.27 ± 0.5</td><td colspan="2">22.44 ± 0.3</td><td colspan="2">50.58 ± 1.4</td><td colspan="2">26.41 ± 0.5</td></tr><tr><td>(measured by ICP-AES)</td><td colspan="2"></td><td colspan="2"></td><td colspan="2"></td><td colspan="2"></td></tr><tr><td>[TiO<sub>2</sub>]colloidal/[TiO<sub>2</sub>]total (%)</td><td colspan="2">13</td><td colspan="2">15</td><td colspan="2">30</td><td colspan="2">8</td></tr><tr><td>[TiO<sub>2</sub>]colloidal/colloidal solid content (%)</td><td colspan="2">4.23</td><td colspan="2">3.32</td><td colspan="2">8.85</td><td colspan="2">3.40</td></tr><tr><td>ζ (equilibrium pH) (mV)</td><td colspan="2">- 58.5</td><td colspan="2">- 63.3</td><td colspan="2">- 59</td><td colspan="2">- 46.9</td></tr><tr><td>CCC value (M) NaCl</td><td colspan="2">&gt; 0.1</td><td colspan="2">&gt; 0.1</td><td colspan="2">&gt; 0.1</td><td colspan="2">&gt; 0.001</td></tr><tr><td>CCC value (M) MgCl<sub>2</sub></td><td colspan="2">&gt; 0.01</td><td colspan="2">&gt; 0.01</td><td colspan="2">&gt; 0.01</td><td colspan="2">&gt; 0.0001</td></tr></table><div><div><sup>a</sup> Measured after 12 h drying at 100 °C.</div><div><sup>b</sup> Mean value ± standard deviation to the mean.</div></div></div> <div>%w/w TiO<sub>2</sub> entre 3.72 y 5.33</div>	Sample	A		B		C		D		XRD	Rutile		Rutile		Rutile		Rutile		TiO <sub>2</sub> % (w/w)	3.72		3.99		5.33		5.22		Weight loss at 110/550/800 °C/residue	48.7/44.1/0.3/6		50.7/43.1/0.3/5.8		43.5/51.3/0.2/5.1		49.3/41.6/1.3/7.8		Water/organic ratio	1.1		1.2		0.9		1.2		Mineral/water ratio	0.1		0.1		0.1		0.2		Colloid phase	Light		Light		Light		Light		Colloidal solid content* (g/L)	0.72		1.13		0.95		0.75		Colloid phase formed (wt%)	24		38		32		19		Ti (mg/L) <sup>b</sup>	18.27 ± 0.5		22.44 ± 0.3		50.58 ± 1.4		26.41 ± 0.5		(measured by ICP-AES)									[TiO <sub>2</sub> ]colloidal/[TiO <sub>2</sub> ]total (%)	13		15		30		8		[TiO <sub>2</sub> ]colloidal/colloidal solid content (%)	4.23		3.32		8.85		3.40		ζ (equilibrium pH) (mV)	- 58.5		- 63.3		- 59		- 46.9		CCC value (M) NaCl	> 0.1		> 0.1		> 0.1		> 0.001		CCC value (M) MgCl <sub>2</sub>	> 0.01		> 0.01		> 0.01		> 0.0001	
Sample	A		B		C		D																																																																																																																																										
XRD	Rutile		Rutile		Rutile		Rutile																																																																																																																																										
TiO <sub>2</sub> % (w/w)	3.72		3.99		5.33		5.22																																																																																																																																										
Weight loss at 110/550/800 °C/residue	48.7/44.1/0.3/6		50.7/43.1/0.3/5.8		43.5/51.3/0.2/5.1		49.3/41.6/1.3/7.8																																																																																																																																										
Water/organic ratio	1.1		1.2		0.9		1.2																																																																																																																																										
Mineral/water ratio	0.1		0.1		0.1		0.2																																																																																																																																										
Colloid phase	Light		Light		Light		Light																																																																																																																																										
Colloidal solid content* (g/L)	0.72		1.13		0.95		0.75																																																																																																																																										
Colloid phase formed (wt%)	24		38		32		19																																																																																																																																										
Ti (mg/L) <sup>b</sup>	18.27 ± 0.5		22.44 ± 0.3		50.58 ± 1.4		26.41 ± 0.5																																																																																																																																										
(measured by ICP-AES)																																																																																																																																																	
[TiO <sub>2</sub> ]colloidal/[TiO <sub>2</sub> ]total (%)	13		15		30		8																																																																																																																																										
[TiO <sub>2</sub> ]colloidal/colloidal solid content (%)	4.23		3.32		8.85		3.40																																																																																																																																										
ζ (equilibrium pH) (mV)	- 58.5		- 63.3		- 59		- 46.9																																																																																																																																										
CCC value (M) NaCl	> 0.1		> 0.1		> 0.1		> 0.001																																																																																																																																										
CCC value (M) MgCl <sub>2</sub>	> 0.01		> 0.01		> 0.01		> 0.0001																																																																																																																																										

	<p>- Distribución del volumen con influencia de luz UV</p> <p>(1) Tras 30 min (2) Tras 48 h (3) Tras 48 h y 48 h de asentamiento</p>  <p>Evolución en el tiempo del volumen de partículas menores de 700nm tras 48 horas de envejecimiento</p> 
Grado de ajuste del modelo	-
Predicciones del modelo	-
<b>CONCLUSIONES</b>	
Principales conclusiones globales del artículo	<p>- Se demuestra que la liberación de este tipo de compuestos puede conllevar una ecotoxicidad que afecte al medio marino.</p> <p>- Esta liberación puede derivar en la formación de sedimentos de estos compuestos.</p> <p>- A la hora de diseñar un producto se debe mirar más allá del proceso de manufactura y hacer hincapié en el ciclo de vida completo.</p>

ASPECTOS GLOBALES																								
Referencia	(Johnson et al., 2011)																							
Título	An assessment of the fate, behaviour and environmental risk associated with sunscreen TiO <sub>2</sub> nanoparticles in UK field scenarios																							
Objetivo	Estudio del comportamiento, predicciones de concentraciones ambientales (PECs) y en que situaciones estas concentraciones son perjudiciales para el medio y sus organismos.																							
Escala del estudio	Laboratorio																							
¿Qué modelan/ estudian?	NPs de TiO <sub>2</sub>																							
CONDICIONES DE OPERACIÓN																								
Agua	Agua de río																							
Crema Solar / Compuestos añadidos	<div>- ENPs utilizados en el estudio</div> <div><table><tr><th colspan="4">Table 1 Summary of TiO<sub>2</sub> ENP products used in the study.</th></tr><tr><th>Company</th><th>Product</th><th>Advertised size</th><th>TiO<sub>2</sub> content</th></tr><tr><td>Oxonica materials ltd.</td><td>Optisol™ UV absorber Titanium dioxide modified with 0.67% manganese to reduce free radical generation on exposure to UV light</td><td>Average 70 nm</td><td>&gt;99%</td></tr><tr><td>Evonik industries AG</td><td>AEROXIDE® TiO<sub>2</sub> T805 Fumed titanium dioxide treated with octylsilane to achieve hydrophobic surface</td><td>Average 21 nm</td><td>≥97%</td></tr><tr><td>Evonik industries AG</td><td>AEROXIDE® TiO<sub>2</sub> P25 Hydrophilic fumed titanium dioxide</td><td>Average 21 nm</td><td>≥99.5%</td></tr></table></div>				Table 1 Summary of TiO <sub>2</sub> ENP products used in the study.				Company	Product	Advertised size	TiO <sub>2</sub> content	Oxonica materials ltd.	Optisol™ UV absorber Titanium dioxide modified with 0.67% manganese to reduce free radical generation on exposure to UV light	Average 70 nm	>99%	Evonik industries AG	AEROXIDE® TiO <sub>2</sub> T805 Fumed titanium dioxide treated with octylsilane to achieve hydrophobic surface	Average 21 nm	≥97%	Evonik industries AG	AEROXIDE® TiO <sub>2</sub> P25 Hydrophilic fumed titanium dioxide	Average 21 nm	≥99.5%
Table 1 Summary of TiO <sub>2</sub> ENP products used in the study.																								
Company	Product	Advertised size	TiO <sub>2</sub> content																					
Oxonica materials ltd.	Optisol™ UV absorber Titanium dioxide modified with 0.67% manganese to reduce free radical generation on exposure to UV light	Average 70 nm	>99%																					
Evonik industries AG	AEROXIDE® TiO <sub>2</sub> T805 Fumed titanium dioxide treated with octylsilane to achieve hydrophobic surface	Average 21 nm	≥97%																					
Evonik industries AG	AEROXIDE® TiO <sub>2</sub> P25 Hydrophilic fumed titanium dioxide	Average 21 nm	≥99.5%																					
Estimación de entrada de elementos desde la crema al medio	-																							
Concentración inicial de los elementos modelados en la crema y/o en el agua y/o en la disolución preparada	-																							
Luz UV	-																							
Temperatura	-																							
Tiempo de los experimentos	-																							
Otras condiciones	-																							
MODELADO MATEMATICO																								
Tipo de modelado y mecanismos que contempla: Reacción completa, reacciones de equilibrio, disolución, adsorción, adsorción reactiva....	-																							
Esquema de los procesos propuestos por el modelo	-																							
RESULTADOS OBTENIDOS																								
Resultados	- Contenido de Ti en solidos de plantas de tratamiento (ASP) y cálculos adicionales																							

	<table><tr><th>Sample</th><th>Measured Ti [µg/g DW] (ave± SEM) [1]</th><th>Suspended solids (MLSS) g/L [2]</th><th>Ti on solids as µg/L: [1]×[2]</th></tr><tr><td>Raw sewage influent 01/08 (n= 2)</td><td>135± 3</td><td>0.26</td><td>35</td></tr><tr><td>Raw sewage influent 02/09 (n= 4)</td><td>196± 15</td><td>0.33</td><td>65</td></tr><tr><td>Average influent</td><td>165 [3]</td><td>0.29</td><td>50 [4]</td></tr><tr><td>Activated sludge (AS) 10/06 (n= 1)</td><td>541</td><td>2.3</td><td>1244</td></tr><tr><td>AS 01/08 (n= 2)</td><td>422± 43</td><td>3.4</td><td>1435</td></tr><tr><td>AS 02/09 (n= 2)</td><td>650± 26</td><td>2.4</td><td>1530</td></tr><tr><td>Average activated sludge</td><td>538 [5]</td><td>2.7</td><td>1400</td></tr><tr><td>Effluent 02/09 (n= 4)</td><td>568± 23</td><td>0.010</td><td>5.7</td></tr><tr><td>Sewage flow rate at this ASP</td><td></td><td></td><td>60,000 m<sup>3</sup>/d [6]</td></tr><tr><td>Calculated Ti input into this ASP: [4]×[6]</td><td></td><td></td><td>3 kg/d</td></tr><tr><td>Predicted Ti in wasted sludge assuming ratio of 5:3 primary to secondary sludge: (5×[3]+3×[5])/8</td><td></td><td></td><td>305 µg/g DW [7]</td></tr><tr><td>Sludge DW production in UK in 2004 (Defra, 2009)</td><td></td><td></td><td>1,136,800 t/year [8]</td></tr><tr><td>Projected Ti in total UK (2004) sludge: [7]×[8]</td><td></td><td></td><td>347 t/year</td></tr></table>	Sample	Measured Ti [µg/g DW] (ave± SEM) [1]	Suspended solids (MLSS) g/L [2]	Ti on solids as µg/L: [1]×[2]	Raw sewage influent 01/08 (n= 2)	135± 3	0.26	35	Raw sewage influent 02/09 (n= 4)	196± 15	0.33	65	Average influent	165 [3]	0.29	50 [4]	Activated sludge (AS) 10/06 (n= 1)	541	2.3	1244	AS 01/08 (n= 2)	422± 43	3.4	1435	AS 02/09 (n= 2)	650± 26	2.4	1530	Average activated sludge	538 [5]	2.7	1400	Effluent 02/09 (n= 4)	568± 23	0.010	5.7	Sewage flow rate at this ASP			60,000 m <sup>3</sup> /d [6]	Calculated Ti input into this ASP: [4]×[6]			3 kg/d	Predicted Ti in wasted sludge assuming ratio of 5:3 primary to secondary sludge: (5×[3]+3×[5])/8			305 µg/g DW [7]	Sludge DW production in UK in 2004 (Defra, 2009)			1,136,800 t/year [8]	Projected Ti in total UK (2004) sludge: [7]×[8]			347 t/year
Sample	Measured Ti [µg/g DW] (ave± SEM) [1]	Suspended solids (MLSS) g/L [2]	Ti on solids as µg/L: [1]×[2]																																																						
Raw sewage influent 01/08 (n= 2)	135± 3	0.26	35																																																						
Raw sewage influent 02/09 (n= 4)	196± 15	0.33	65																																																						
Average influent	165 [3]	0.29	50 [4]																																																						
Activated sludge (AS) 10/06 (n= 1)	541	2.3	1244																																																						
AS 01/08 (n= 2)	422± 43	3.4	1435																																																						
AS 02/09 (n= 2)	650± 26	2.4	1530																																																						
Average activated sludge	538 [5]	2.7	1400																																																						
Effluent 02/09 (n= 4)	568± 23	0.010	5.7																																																						
Sewage flow rate at this ASP			60,000 m <sup>3</sup> /d [6]																																																						
Calculated Ti input into this ASP: [4]×[6]			3 kg/d																																																						
Predicted Ti in wasted sludge assuming ratio of 5:3 primary to secondary sludge: (5×[3]+3×[5])/8			305 µg/g DW [7]																																																						
Sludge DW production in UK in 2004 (Defra, 2009)			1,136,800 t/year [8]																																																						
Projected Ti in total UK (2004) sludge: [7]×[8]			347 t/year																																																						
	- Ti<0,45µm presente en muestras tomadas en julio de 2008 de una ASP																																																								
	<table><tr><th></th><th>Raw sewage influent</th><th>Following primary settlement</th><th>Final effluent</th></tr><tr><td>Mean (µg/L)</td><td>30.5</td><td>26.7</td><td>3.2</td></tr><tr><td>Std Dev.</td><td>11.8</td><td>7.5</td><td>0.4</td></tr></table>		Raw sewage influent	Following primary settlement	Final effluent	Mean (µg/L)	30.5	26.7	3.2	Std Dev.	11.8	7.5	0.4																																												
	Raw sewage influent	Following primary settlement	Final effluent																																																						
Mean (µg/L)	30.5	26.7	3.2																																																						
Std Dev.	11.8	7.5	0.4																																																						
	- Tasa de supervivencia de bacterias en agua de rio en distintas condiciones de iluminación																																																								
																																																									
Grado de ajuste del modelo																																																									

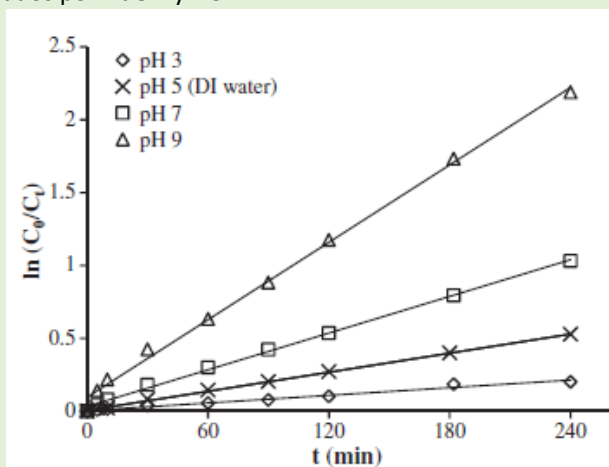
<b>Predicciones del modelo</b>	<b>- Concentraciones predichas de ENP de TiO<sub>2</sub> en aguas de superficie de UK</b>			
	Scenario	Anglian region for 3 month summer period	Anglian region for 1 d heatwave	Thames region for 3 month summer period
	Presumed sunscreen TiO <sub>2</sub> ENP (µg/L)	0.25	1.1	0.5
		Thames region for 1 d heatwave	Thames catchment 1 d heatwave Q95 low flows	Measured sewage effluent values for Ti<0.45 µm in July 2008*
		2.2	8.8	3.2
<b>CONCLUSIONES</b>				
<b>Principales conclusiones globales del artículo</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- El 90% del Ti&lt;0,45µm se elimina en las plantas de tratamiento de residuos por el lodo activado.</li> <li>- La concentración más alta predicha de ENP de TiO<sub>2</sub> proveniente de protectores solares fue de 8,8µg/L en el río Támesis.</li> <li>- Se demuestra que las bacterias de los ríos son insensibles a una solución de 1000µg/L de ENP de TiO<sub>2</sub> en presencia de luz UV durante un periodo de 1h.</li> <li>- A partir de las concentraciones medidas en los lodos de las plantas de tratamiento, se estima que se introducen 250mg/m<sup>2</sup> de Ti en el suelo. Si se observan las ventas, este valor se reduciría a 0,4mg/m<sup>2</sup> de TiO<sub>2</sub>.</li> <li>- La tasa de supervivencia de las bacterias del agua disminuyen a medida que la concentración de Ti aumenta cuando actúa luz UV.</li> </ul>			

ASPECTOS GLOBALES	
Referencia	(Mao et al., 2011)
Título	The effect of nitrate, bicarbonate and natural organic matter on the degradation of sunscreen agent p-aminobenzoic acid by simulated solar irradiation
Objetivo	Estudio de los factores ambientales en la fotodegradación del PABA en agua
Escala del estudio	Laboratorio
¿Qué modelan/estudian?	PABA
CONDICIONES DE OPERACIÓN	
Agua	Agua pura
Crema Solar / Compuestos añadidos	PABA (p-aminobenzoic 99%)
Estimación de entrada de elementos desde la crema al medio	-
Concentración inicial de los elementos modelados en la crema y/o en el agua y/o en la disolución preparada	10mg/L PABA
Luz UV	Lámpara de xenón (1000W, $\lambda > 290\text{nm}$ )
Temperatura	120°C (Temperatura de la fuente)
Tiempo de los experimentos	4h (Reacción) 0, 5, 10, 30, 60, 90, 120, 180, 240 (Muestreo)
Otras condiciones	Experimentos realizados a distintos niveles de pH
MODELADO MATEMATICO	
Tipo de modelado y mecanismos que contempla: Reacción completa, reacciones de equilibrio, disolución, adsorción, adsorción reactiva....	<p><b>Factor de apantallamiento de la luz:</b> Se calcula como,</p> $S_{\lambda} = \frac{1 - 10^{-\alpha_{\lambda} l}}{2.303 \alpha_{\lambda} l}$ <p>Donde <math>\alpha_{\lambda}</math> es el coeficiente de atenuación específico de cada longitud de onda y l, la longitud del paso de los tubos de testeo (2cm)</p>
Esquema de los procesos propuestos por el modelo	<p>The diagram illustrates the proposed degradation pathways for p-aminobenzoic acid (PABA). The starting material is PABA (a benzene ring with a carboxylic acid group at position 1 and an amino group at position 4). Two main reaction pathways are shown:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li><b>Hydroxyl radical pathway:</b> PABA reacts with <math>\bullet\text{OH}</math> to form intermediate II (p-hydroxybenzoic acid). Intermediate II then reacts with another <math>\bullet\text{OH}</math> radical to form product I (catechol-3-carboxylic acid), which has hydroxyl groups at positions 3 and 4.</li> <li><b>Nitrate radical pathway:</b> PABA reacts with <math>\bullet\text{NO}_2</math> to form product III (p-amino-2-nitrobenzoic acid), which has a nitro group at position 2. Intermediate II also reacts with <math>\bullet\text{NO}_2</math> to form product IV (p-hydroxy-2-nitrobenzoic acid), which has a nitro group at position 2 and a hydroxyl group at position 4.</li> </ul>

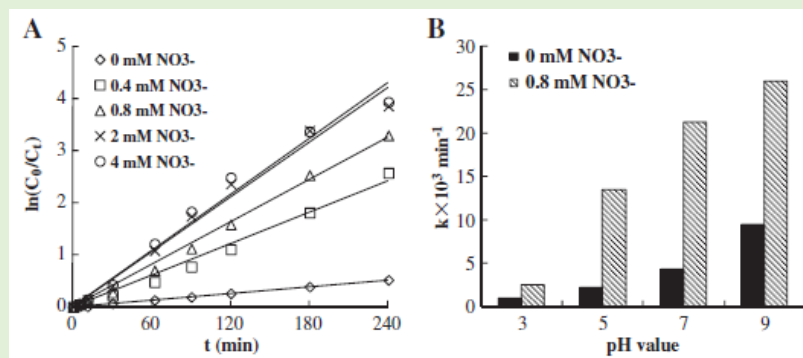
## RESULTADOS OBTENIDOS

### Resultados

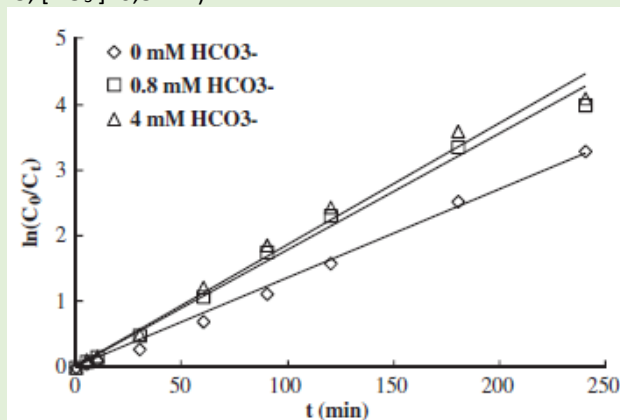
- Tasas de eliminación fotoinducida de PABA (10mg/L) a diferentes niveles de pH controlados por NaOH y HCl:



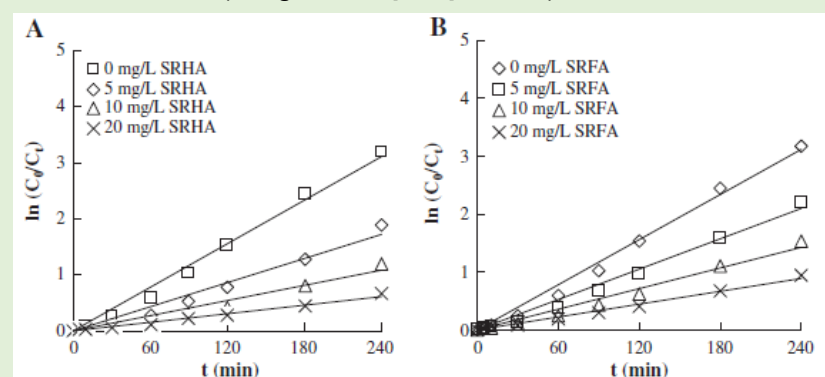
- Efecto del nitrato en la velocidad de eliminación fotoinducida del PABA (A) y el efecto de 0,8 mM de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> en las constantes de velocidad (B) medidas del PABA a diferentes niveles de pH controlado por NaOH y HCl:



- Efecto del HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> en la fotólisis del PABA en una solución de nitrato (10mg/L PABA, pH=5, [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]=0,8mM):



- Efecto del SRFA (Suwannee River Fulvic Acid) o SRHA (Suwannee River Humic Acid) en las velocidades de eliminación fotoinducida de PABA en una solución de nitrato (10mg/L PABA,  $[\text{NO}_3^-]=0,8\text{mM}$ ):



- Ctes de degradación de pseudo-primer orden observadas y las contribuciones de la fotólisis directa e indirecta de PABA en presencia de  $\text{NO}_3^-$  (A) y en presencia de NOM (B):

$\text{NO}_3^-$ concentration (mM)	$^1\text{S}_{3280-336}$	$^2k_{\text{obs}} \times 10^3$ ( $\text{min}^{-1}$ )	Half-life (min)	$^3k_{\text{dp}} \times 10^3$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$^4k_{\text{ip}} \times 10^3$ ( $\text{min}^{-1}$ )	%DP <sup>5</sup>	%IP <sup>5</sup>
0	NA	2.2	315	2.2	NA	100	0
0.4	0.996	10.1	68	2.19	7.91	22	78
0.8	0.991	13.6	50	2.18	11.42	16	84
2	0.974	17.5	39	2.14	15.36	12	88
4	0.962	17.9	38	2.12	15.78	12	88
<i>SRHA concentration (TOC mg/L)</i>							
0	NA	13.6	50	13.6	NA	100	0
5	0.672	7.2	96	9.14	-1.94	127	-27
10	0.489	4.5	154	6.65	-2.15	148	-48
20	0.306	2.6	267	4.16	-1.56	160	-60
<i>SRFA concentration (TOC mg/L)</i>							
0	NA	13.6	50	13.6	NA	100	0
5	0.716	8.7	80	9.74	-1.04	112	-12
10	0.567	5.9	118	7.71	-1.81	131	-31
20	0.367	3.7	187	4.99	-1.29	135	-35

Grado de ajuste del modelo

-

Predicciones del modelo

-

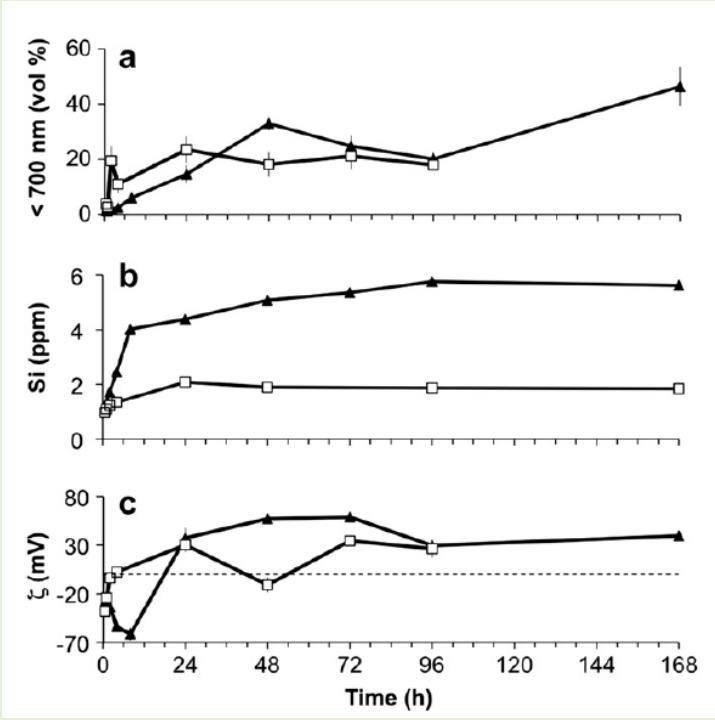
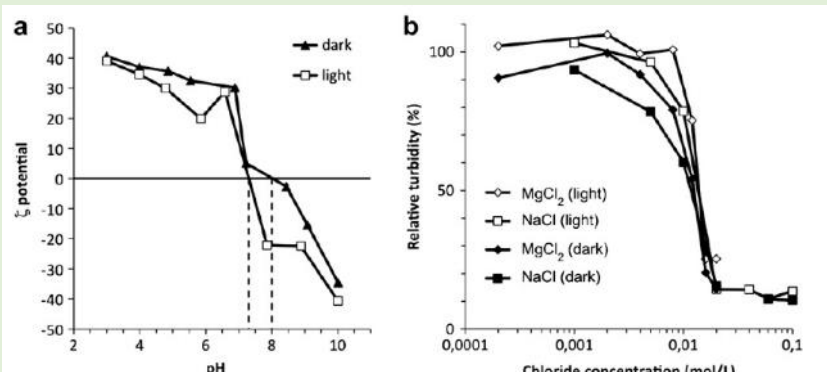
## CONCLUSIONES

Principales conclusiones globales del artículo

- Los resultados de los experimentos muestran que tras 4h, se elimina un 48% de PABA a una concentración de 10mg/L en agua pura.
- La materia orgánica disuelta en el agua ralentiza el proceso de degradación debido a que se disminuye la cantidad de luz que incide en el PABA.
- Según los productos, el ión nitrato irradiado puede dar lugar a la formación de radicales  $\text{OH}^*$  y distintos tipos especies de nitrógeno como el  $\text{NO}$  o el  $\text{NO}_2$



ASPECTOS GLOBALES									
Referencia	(Labille et al., 2010)								
Título	Aging of TiO <sub>2</sub> nanocomposites used in sunscreen. Dispersion and fate of the degradation products in aqueous environment								
Objetivo	Estudio del envejecimiento, dispersión y destino de las nanopartículas de TiO <sub>2</sub> en el medio acuático								
Escala del estudio	Laboratorio								
¿Qué modelan/estudia?	TiO <sub>2</sub>								
CONDICIONES DE OPERACIÓN									
Agua	Agua ultrapura								
Crema Solar / Compuestos añadidos	TiO <sub>2</sub> pulverizado								
Estimación de entrada de elementos desde la crema al medio	-								
Concentración inicial de los elementos modelados en la crema y/o en el agua y/o en la disolución preparada	100mg de nanopartículas TiO <sub>2</sub> en 250mL de agua <table border="1"> <thead> <tr> <th></th><th>wt %</th></tr> </thead> <tbody> <tr> <td>TiO<sub>2</sub></td><td>79–89<sup>a</sup></td></tr> <tr> <td>Al(OH)<sub>3</sub></td><td>11 ± 2.5<sup>b</sup></td></tr> <tr> <td>Si-O(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub></td><td>5 ± 1<sup>b</sup></td></tr> </tbody> </table>		wt %	TiO <sub>2</sub>	79–89 <sup>a</sup>	Al(OH) <sub>3</sub>	11 ± 2.5 <sup>b</sup>	Si-O(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5 ± 1 <sup>b</sup>
	wt %								
TiO <sub>2</sub>	79–89 <sup>a</sup>								
Al(OH) <sub>3</sub>	11 ± 2.5 <sup>b</sup>								
Si-O(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5 ± 1 <sup>b</sup>								
Luz UV	- Se simula luz diurna mediante lámpara de sodio de 400W a 30cm - Se realiza también el experimento en ausencia de luz								
Temperatura	-								
Tiempo de los experimentos	7 días (Extracción de muestras tras 30min, 2h, 12) 30m, 2 y 48h (Distribución volumétrica)								
Otras condiciones	- Se remueve la disolución magnéticamente a 690 rpm - Se compensa la evaporización de agua mediante reposición continua - Las muestras son filtradas (<25nm) antes del análisis de Al y Si								
MODELADO MATEMATICO									
Tipo de modelado y mecanismos que contempla: Reacción completa, reacciones de equilibrio, disolución, adsorción, adsorción reactiva....	Disolución Adsorción								
Esquema de los procesos propuestos por el modelo	-								
RESULTADOS OBTENIDOS									
Resultados	Distribución del tamaño volumétrico de los nanocompuestos envejecidos a los 30 min, 2 y 48 h								

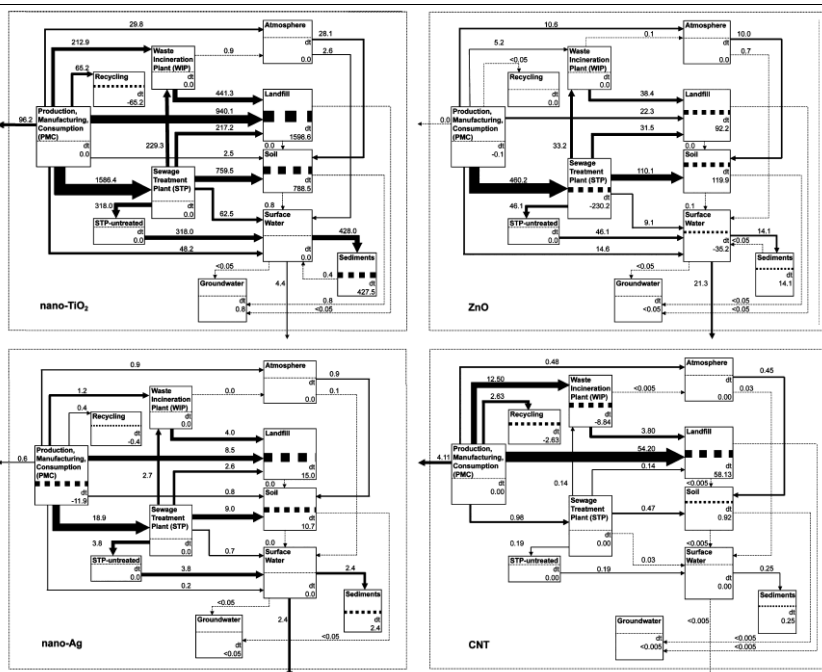
	<p>(a) Evolución del volumen de partículas &lt;700nm (b) Silicio disuelto (c) Potencial <math>\zeta</math> de los subproductos</p>  <p>Comportamiento del subproducto formado en suspensión tras 48 horas (a) Evolución del potencial <math>\zeta</math> en función del pH (b) Turbidez relativa según la concentración de iones de cloruro debido a la adición de NaCl y <math>MgCl_2</math></p> 
<b>Grado de ajuste del modelo</b>	-
<b>Predicciones del modelo</b>	-
<b>CONCLUSIONES</b>	
<b>Principales conclusiones globales del artículo</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- La medida del tamaño de partícula refleja que el 25%w de nanopartículas de <math>TiO_2</math> se dispersan como coloides estables y pueden ser filtrados por organismos, mientras que el 75% debido a su mayor tamaño se sedimentan directamente</li> <li>- Dependiendo del nivel de pH en el agua, los coloides tienden a reabsorberse o sedimentarse fuera de la columna de agua</li> <li>- Debido a que las películas de Al de las nanopartículas no se disuelven en el medio acuático, si llegasen a un medio más ácido como sucede en el tracto digestivo de algún organismo tras su ingesta podría conllevar a una intoxicación. Es debido a esto que se debe estudiar la ecotoxicidad de este tipo de subproductos.</li> </ul>

ASPECTOS GLOBALES	
Referencia	(Auffan et al., 2010)
Título	Structural Degradation at the Surface of a TiO <sub>2</sub> -Based Nanomaterial Used in Cosmetics
Objetivo	Estudio de la degradación de la superficie de nanomateriales de TiO <sub>2</sub> utilizados en cosméticos
Escala del estudio	Laboratorio
¿Qué modelan/ estudian?	TiO <sub>2</sub>
CONDICIONES DE OPERACIÓN	
Agua	Agua desionizada
Crema Solar / Compuestos añadidos	Nanopartículas de TiO <sub>2</sub>
Estimación de entrada de elementos desde la crema al medio y/o en el medio	-
Concentración inicial de los elementos modelados en la crema y/o en el agua y/o en la disolución preparada	- Mezcla de 250mg de polvo T-Lite SF con 500mg de LiBO <sub>2</sub> para luego ser diluido en 100mL de HCl - La concentración inicial de Al y Si es de 4±1%wt y 2±0.5%wt respectivamente.
Luz UV	- Experimentos con luz UV utilizando la lámpara HQI-BT OSRAM para simular la luz del día entre 425 y 650nm - Experimentos sin aplicar luz (oscuridad total)
Temperatura	Experimento a temperatura ambiente mantenida 24±4°C
Tiempo de los experimentos	6, 24 o 48 horas
Otras condiciones	Agitación magnetica simulando movimiento del agua.
MODELADO MATEMATICO	
Tipo de modelado y mecanismos que contempla: Reacción completa, reacciones de equilibrio, disolución, adsorción, adsorción reactiva....	-
Esquema de los procesos propuestos por el modelo	-
RESULTADOS OBTENIDOS DEL MODELO	
Resultado del modelo/ ensayo	Liberación de Al y Si durante el experimento A -> En función del ph tras 48 horas B -> En función del tiempo a pH 5

	<div data-bbox="539 197 1326 593"> <p>Concentration in solution (mg/L)</p> <p>Leaching as a function of pH</p> <p>Leaching as a function of time</p> </div> <p>Comparación de los espectros de resonancia magnética nuclear en presencia de radiación UV y en la oscuridad</p> <div data-bbox="507 674 1347 952"> <p>Al Octahedral</p> <p>Al Tetrahedral</p> <p>T-lite SF™</p> <p>Alteration in the dark</p> <p>Alteration under daylight</p> </div> <p>- Generación de ROS bajo radiación UV a un pH 5 cte:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>(1) Nanopartículas de TiO<sub>2</sub> puras</li> <li>(2) T-lite SF alterado</li> <li>(3) Nanopartículas de TiO<sub>2</sub> con superóxido dismutasa (SOD)</li> </ol> <div data-bbox="539 1137 1326 1624"> <p>XTT formazan production rate (U.A./min)</p> <p>Time under daylight (minutes)</p> <p>pure TiO<sub>2</sub> nanoparticles</p> <p>altered T-lite SF</p> <p>pure TiO<sub>2</sub> nanoparticles + SOD</p> </div>
Grado de ajuste del modelo	-
Predicciones del modelo	<p>Más del 90±10%wt del Si es liberado en el medio</p> <p>Del Al tan solo se desprende 5±0.5%wt</p>
<b>CONCLUSIONES</b>	
Principales conclusiones globales del artículo	<p>- La protección con base de aluminio es mucho más estable que la de silicio ya que se disuelve menos en el medio.</p> <p>- La capa restante de aluminio que queda tras el proceso de degradación protege el núcleo de Ti impidiendo la interacción química con el O<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub>O evitando la creación de ROS (Reactive Oxygen Species).</p>

ASPECTOS GLOBALES	
Referencia	(Gottschalk et al., 2009)
Título	Modeled Environmental Concentrations of Engineered Nanomaterials (TiO <sub>2</sub> , ZnO, Ag, CNT, Fullerenes) for Different Regions
Objetivo	Utilización del material probabilístico sobre el análisis de flujos publicado en <i>Gottschalk et al., 2009</i> para modelar las concentraciones de una serie de compuestos.
Escala del estudio	Laboratorio
¿Qué modelan/ estudian?	Nano-TiO <sub>2</sub> , ZnO, nano-Ag, CNT y fullerenos
CONDICIONES DE OPERACIÓN	
Agua	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Compartimentos ambientales -&gt; Aguas superficiales, aire, suelo, sedimento y aguas subterráneas.</li> <li>- Compartimentos técnicos -&gt; Producción, fabricación, consumo(PMC), tratamiento de aguas residuales (STP), planta de incineración (WIP), vertederos y planta de reciclaje.</li> </ul>
Crema Solar / Compuestos añadidos	-
Estimación de entrada de elementos desde la crema al medio	-
Concentración inicial de los elementos modelados en la crema y/o en el agua y/o en la disolución preparada	-
Luz UV	-
Temperatura	-
Tiempo de los experimentos	-
Otras condiciones	
MODELADO MATEMATICO	
Tipo de modelado y mecanismos que contempla: Reacción completa, reacciones de equilibrio, disolución, adsorción, adsorción reactiva....	Modelo realizado en <i>Gottschalk, F.; Scholz, R. W.; Nowack, B. Probabilistic material flow modeling for assessing the environmental exposure to compounds: Methodology and an application to engineered nano-TiO<sub>2</sub> particles. Environ. Model. Software, 2009, in press, DOI: 10.1016/j.envsoft.2009.08.011.</i>

## Esquema de los procesos propuestos por el modelo

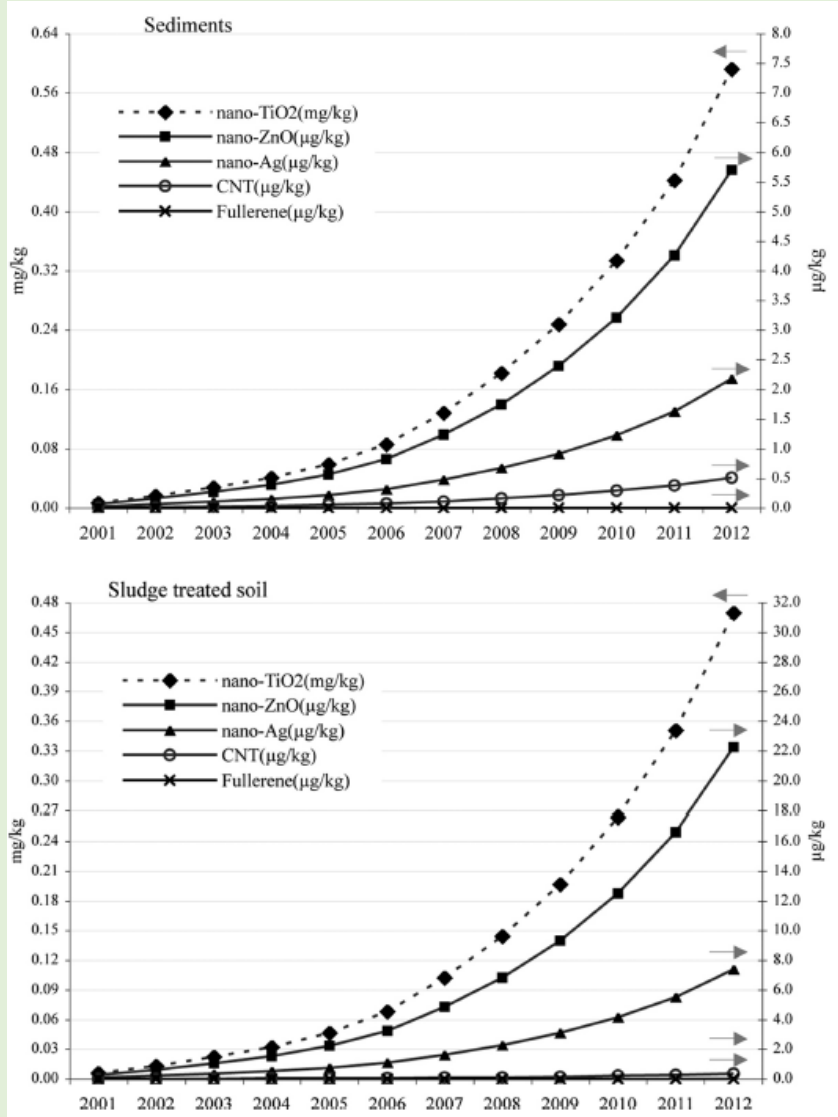


## RESULTADOS OBTENIDOS

### Resultados

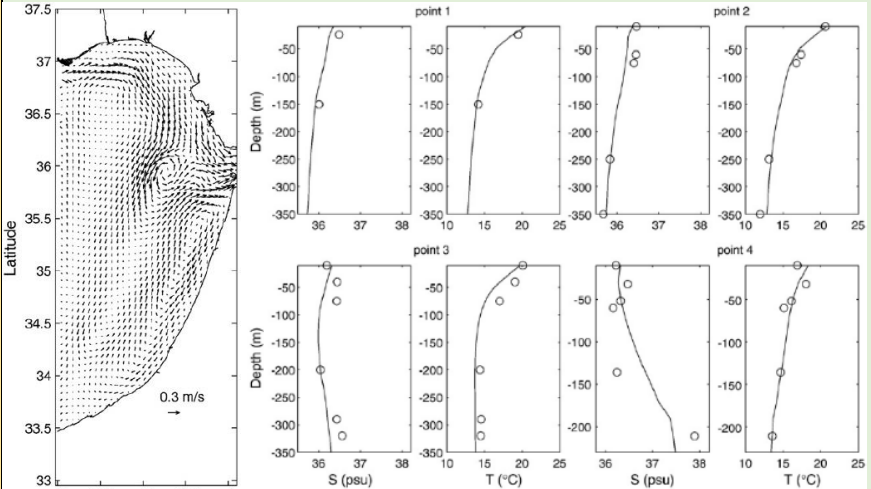
- Resultados del modelo en los distintos compartimentos naturales. Se muestra el modo (Valor más frecuente) y los cuartiles superior Q(0,85) e inferior Q(0,15).

	Europe			U.S.			Switzerland			
	Mode	Q <sub>0.15</sub>	Q <sub>0.85</sub>	Mode	Q <sub>0.15</sub>	Q <sub>0.85</sub>	Mode	Q <sub>0.15</sub>	Q <sub>0.85</sub>	
nano-TiO <sub>2</sub>										
soil	1.28	1.01	4.45	0.53	0.43	2.13	0.28	0.21	1.04	Δg kg <sup>-1</sup> y <sup>-1</sup>
sludge treated soil	89.2	70.6	310	42.0	34.5	170				Δg kg <sup>-1</sup> y <sup>-1</sup>
surface water	0.015	0.012	0.057	0.002	0.002	0.010	0.021	0.016	0.085	μg L <sup>-1</sup>
STP Effluent	3.47	2.50	10.8	1.75	1.37	6.70	4.28	3.50	16.3	μg L <sup>-1</sup>
STP sludge	136	100	433	137	107	523	211	172	802	mg kg <sup>-1</sup>
sediment	358	273	1409	53	44	251	499	426	2382	Δg kg <sup>-1</sup> y <sup>-1</sup>
air		<0.0005			<0.0005		0.001	0.0007	0.003	μg m <sup>-3</sup>
nano-ZnO										
soil	0.093	0.085	0.661	0.050	0.041	0.274	0.032	0.026	0.127	Δg kg <sup>-1</sup> y <sup>-1</sup>
sludge treated soil	3.25	2.98	23.1	1.99	1.62	10.9				Δg kg <sup>-1</sup> y <sup>-1</sup>
surface water	0.010	0.008	0.055	0.001	0.001	0.003	0.013	0.011	0.058	μg L <sup>-1</sup>
STP effluent	0.432	0.340	1.42	0.3	0.22	0.74	0.441	0.343	1.32	μg L <sup>-1</sup>
STP sludge	17.1	13.6	57.0	23.2	17.4	57.7	21.4	16.8	64.7	mg kg <sup>-1</sup>
sediment	2.90	2.65	51.7	0.51	0.49	8.36	3.33	3.30	56.0	Δg kg <sup>-1</sup> y <sup>-1</sup>
air		<0.0005			<0.0005			<0.0005		μg m <sup>-3</sup>
nano-Ag										
soil	22.7	17.4	58.7	8.3	6.6	29.8	11.2	8.7	41.2	Δg kg <sup>-1</sup> y <sup>-1</sup>
sludge treated soil	1581	1209	4091	662	526	2380				Δg kg <sup>-1</sup> y <sup>-1</sup>
surface water	0.764	0.588	2.16	0.116	0.088	0.428	0.717	0.555	2.63	ng L <sup>-1</sup>
STP effluent	42.5	32.9	111	21.0	16.4	74.7	38.7	29.8	127	ng L <sup>-1</sup>
STP sludge	1.68	1.31	4.44	1.55	1.29	5.86	1.88	1.46	6.24	mg kg <sup>-1</sup>
sediment	952	978	8593	195	153	1638	1203	965	10184	Δg kg <sup>-1</sup> y <sup>-1</sup>
air	0.008	0.006	0.02	0.002	0.0020	0.0097	0.021	0.017	0.074	ng m <sup>-3</sup>
CNT										
soil	1.51	1.07	3.22	0.56	0.43	1.34	1.92	1.44	3.83	Δg kg <sup>-1</sup> y <sup>-1</sup>
sludge treated Soil	73.6	52.1	157	31.4	23.9	74.6				Δg kg <sup>-1</sup> y <sup>-1</sup>
surface water	0.004	0.0035	0.021	0.001	0.0006	0.004	0.003	0.0028	0.025	ng L <sup>-1</sup>
STP effluent	14.8	11.4	31.5	8.6	6.6	18.4	11.8	7.6	19.1	ng L <sup>-1</sup>
STP sludge	0.062	0.047	0.129	0.068	0.053	0.147	0.069	0.051	0.129	mg kg <sup>-1</sup>
sediment	241	215	1321	46	40	229	229	176	1557	Δg kg <sup>-1</sup> y <sup>-1</sup>
air	0.003	0.0025	0.007	0.001	0.00096	0.003	0.008	0.006	0.017	ng m <sup>-3</sup>
Fullerenes										
soil	0.058	0.057	0.605	0.024	0.024	0.292	0.026	0.019	0.058	Δg kg <sup>-1</sup> y <sup>-1</sup>
sludge treated soil	2.2	2.1	22.2	1.01	1.0	12.2				Δg kg <sup>-1</sup> y <sup>-1</sup>
surface water	0.017	0.015	0.12	0.003	0.0024	0.021	0.04	0.018	0.19	ng L <sup>-1</sup>
STP effluent	5.2	4.23	26.4	4.6	4.49	32.66	3.82	3.69	25.1	ng L <sup>-1</sup>
STP sludge	0.012	0.0088	0.055	0.01	0.0093	0.068	0.0107	0.0101	0.068	mg kg <sup>-1</sup>
sediment	17.1	6.22	530	2.5	1.05	91.3	20.2	8.2	787	Δg kg <sup>-1</sup> y <sup>-1</sup>
air		<0.0005			<0.0005			<0.0005		ng m <sup>-3</sup>

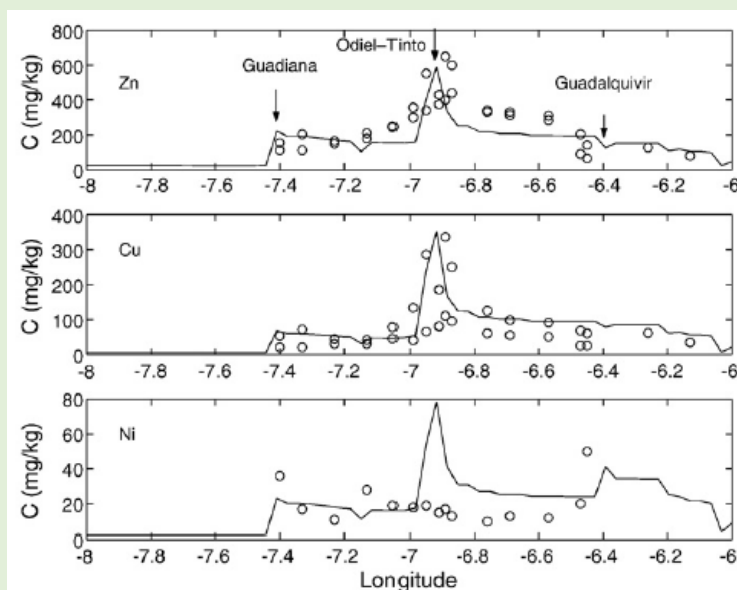
	<p>- Predicción de las concentraciones de nanomateriales en EE.UU en el sedimento y el lodo tratado.</p>  <p><b>Sediments</b></p> <p>Y-axis (left): mg/kg (0.00 to 0.64) Y-axis (right): µg/g (0.0 to 8.0)</p> <p>Legend:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>---◆--- nano-TiO<sub>2</sub>(mg/kg)</li> <li>—■— nano-ZnO(µg/kg)</li> <li>—▲— nano-Ag(µg/kg)</li> <li>—○— CNT(µg/kg)</li> <li>—×— Fullerene(µg/kg)</li> </ul> <p><b>Sludge treated soil</b></p> <p>Y-axis (left): mg/kg (0.00 to 0.48) Y-axis (right): µg/g (0.0 to 32.0)</p> <p>Legend:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>---◆--- nano-TiO<sub>2</sub>(mg/kg)</li> <li>—■— nano-ZnO(µg/kg)</li> <li>—▲— nano-Ag(µg/kg)</li> <li>—○— CNT(µg/kg)</li> <li>—×— Fullerene(µg/kg)</li> </ul>
<b>Grado de ajuste del modelo</b>	-
<b>Predicciones del modelo</b>	-
<b>CONCLUSIONES</b>	
<b>Principales conclusiones globales del artículo</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- De todos los nanomateriales estudiados, el nano-TiO<sub>2</sub> es que muestra las concentraciones más altas en todos los compartimentos naturales seguido por el nano-ZnO.</li> <li>- Para poder comparar los resultados de las tres regiones estudiadas es necesario aplicar más distinciones entre unas y otras como puede ser el número de habitantes u otros factores que podrían provocar variaciones en las concentraciones pese a que los rangos de concentración de las tres regiones son muy similares.</li> <li>- Debido a la falta de estos parámetros para la realización del modelo, se utilizan datos basados en el volumen de producción y la eliminación de residuos.</li> <li>- En Europa y EE.UU se encontraron altos niveles de concentración en la materia tratada con lodo de planta depuradora.</li> </ul>

ASPECTOS GLOBALES																																																																																										
Referencia	(Periáñez, 2009)																																																																																									
Título	Environmental modelling in the Gulf of Cadiz: Heavy metal distributions in wáter and sediments																																																																																									
Objetivo	Modelado numérico de la distribución de metales pesados en el agua y sedimentos provenientes de tres ríos de la península																																																																																									
Escala del estudio	En campo																																																																																									
¿Qué modelan/ estudian?	Zn, Cu y Ni																																																																																									
CONDICIONES DE OPERACIÓN																																																																																										
Agua	Golfo de Cadiz, España																																																																																									
Crema Solar / Compuestos añadidos	-																																																																																									
Estimación de entrada de elementos desde la crema al medio y/o en el medio	-																																																																																									
Concentración inicial de los elementos modelados en la crema y/o en el agua y/o en la disolución preparada	<div>Table 2</div> <div>Values of river discharge metal concentrations (nM).</div> <table><tr><th>Metal</th><th>Guadiana</th><th>Guadalquivir</th><th>Odiel-Tinto</th></tr><tr><td>Cu</td><td>42</td><td>58</td><td>214</td></tr><tr><td>Ni</td><td>20</td><td>43</td><td>67</td></tr><tr><td>Zn</td><td>49</td><td>33</td><td>129</td></tr></table>	Metal	Guadiana	Guadalquivir	Odiel-Tinto	Cu	42	58	214	Ni	20	43	67	Zn	49	33	129																																																																									
Metal	Guadiana	Guadalquivir	Odiel-Tinto																																																																																							
Cu	42	58	214																																																																																							
Ni	20	43	67																																																																																							
Zn	49	33	129																																																																																							
Luz UV	-																																																																																									
Temperatura	-																																																																																									
Tiempo de los experimentos	-																																																																																									
Otras condiciones	<div>Influencia de las mareas en los puntos de estudio</div> <div>Table 3</div> <div>Established, index <i>obs</i>, (NOAA, 1982) and computed, index <i>comp</i>, amplitudes (A, cm) and phases (g, deg) of tidal elevations at several locations indicated in Fig. 2.</div> <table><tr><th rowspan="2">Station</th><th colspan="4">M<sub>2</sub></th><th colspan="4">S<sub>2</sub></th></tr><tr><th>A<sub>obs</sub></th><th>g<sub>obs</sub></th><th>A<sub>comp</sub></th><th>g<sub>comp</sub></th><th>A<sub>obs</sub></th><th>g<sub>obs</sub></th><th>A<sub>comp</sub></th><th>g<sub>comp</sub></th></tr><tr><td>Faro</td><td>92</td><td>94</td><td>99</td><td>68</td><td>32</td><td>125</td><td>36</td><td>91</td></tr><tr><td>Chipiona</td><td>102</td><td>54</td><td>104</td><td>62</td><td>41</td><td>82</td><td>38</td><td>85</td></tr><tr><td>Rota</td><td>105</td><td>52</td><td>103</td><td>62</td><td>37</td><td>78</td><td>38</td><td>85</td></tr><tr><td>Cadiz</td><td>100</td><td>87</td><td>99</td><td>61</td><td>37</td><td>110</td><td>36</td><td>83</td></tr><tr><td>Ayamonte</td><td>100</td><td>59</td><td>101</td><td>65</td><td>32</td><td>88</td><td>36</td><td>89</td></tr><tr><td>Huelva</td><td>102</td><td>56</td><td>105</td><td>65</td><td>38</td><td>82</td><td>38</td><td>88</td></tr><tr><td>Casablanca</td><td>99</td><td>56</td><td>92</td><td>53</td><td>35</td><td>81</td><td>36</td><td>77</td></tr><tr><td>Rabat</td><td>88</td><td>59</td><td>98</td><td>57</td><td>35</td><td>83</td><td>36</td><td>78</td></tr></table>	Station	M <sub>2</sub>				S <sub>2</sub>				A <sub>obs</sub>	g <sub>obs</sub>	A <sub>comp</sub>	g <sub>comp</sub>	A <sub>obs</sub>	g <sub>obs</sub>	A <sub>comp</sub>	g <sub>comp</sub>	Faro	92	94	99	68	32	125	36	91	Chipiona	102	54	104	62	41	82	38	85	Rota	105	52	103	62	37	78	38	85	Cadiz	100	87	99	61	37	110	36	83	Ayamonte	100	59	101	65	32	88	36	89	Huelva	102	56	105	65	38	82	38	88	Casablanca	99	56	92	53	35	81	36	77	Rabat	88	59	98	57	35	83	36	78
Station	M <sub>2</sub>				S <sub>2</sub>																																																																																					
	A <sub>obs</sub>	g <sub>obs</sub>	A <sub>comp</sub>	g <sub>comp</sub>	A <sub>obs</sub>	g <sub>obs</sub>	A <sub>comp</sub>	g <sub>comp</sub>																																																																																		
Faro	92	94	99	68	32	125	36	91																																																																																		
Chipiona	102	54	104	62	41	82	38	85																																																																																		
Rota	105	52	103	62	37	78	38	85																																																																																		
Cadiz	100	87	99	61	37	110	36	83																																																																																		
Ayamonte	100	59	101	65	32	88	36	89																																																																																		
Huelva	102	56	105	65	38	82	38	88																																																																																		
Casablanca	99	56	92	53	35	81	36	77																																																																																		
Rabat	88	59	98	57	35	83	36	78																																																																																		
MODELADO MATEMATICO																																																																																										
Tipo de modelado y mecanismos que contempla: Reacción completa, reacciones de equilibrio, disolución, adsorción, adsorción reactiva....	<div>El modelo consta de tres submodelos:</div> <div>1- un módulo hidrodinámico. Se utilizan dos modelos hidrodinámicos: un modelo barotrópico 2D para calcular las mareas y un modelo baroclínico 3D para obtener la circulación residual (valor medio).</div> <div>La solución de las ecuaciones del modelo barotrópico proporciona las corrientes de agua en cada punto del dominio del modelo y para cada intervalo de tiempo.</div> <div>La solución de las ecuaciones del modelo baroclínico proporciona la evolución de la salinidad, la temperatura y la densidad del agua con el tiempo y el espacio.</div> <div>2- un modelo de transporte de sedimentos que proporciona concentraciones de materia suspendida y la velocidad de sedimentación.</div>																																																																																									



	<p>Este modelo introduce las fuentes externas de partículas (suministro de ríos), describen la deposición de partículas en el fondo marino y la erosión del lecho a la columna de agua, y la sedimentación vertical.</p> <p>3- un módulo para describir el transporte de metal, que incluye la advección/difusión más las reacciones de absorción/liberación de metales entre las fases disuelta y sólida (materia suspendida en la columna de agua y sedimentos del lecho).</p> <p>Se incluyen tres fases en el modelo: partículas disueltas, suspendidas y en el lecho de sedimentos. Se plante a las ecuaciones de continuidad que proporcionan la evolución temporal y espacial de la concentración de metal en la fase disuelta, suspendida y en el sedimento.</p>
<b>Esquema de los procesos propuestos por el modelo</b>	-
<b>RESULTADOS OBTENIDOS</b>	
<b>Resultado del modelo</b>	Resultados del modelo hidrodinámico para después obtener los resultados de la distribución de metales
<b>Grado de ajuste del modelo</b>	-
<b>Predicciones del modelo</b>	<p><b>Hidrodinámico</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Mapa de corrientes en el golfo</li> <li>- Niveles de salinidad y temperatura en los puntos de muestreo</li> </ul>  <p>Fig. 6. Computed (lines) and measured (points) salinity and temperature profiles in points indicated in Fig. 2.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Distribución de metales</li> <li>(1) Medidas (Círculos)</li> <li>(2) Estimaciones (Lineas)</li> </ul>

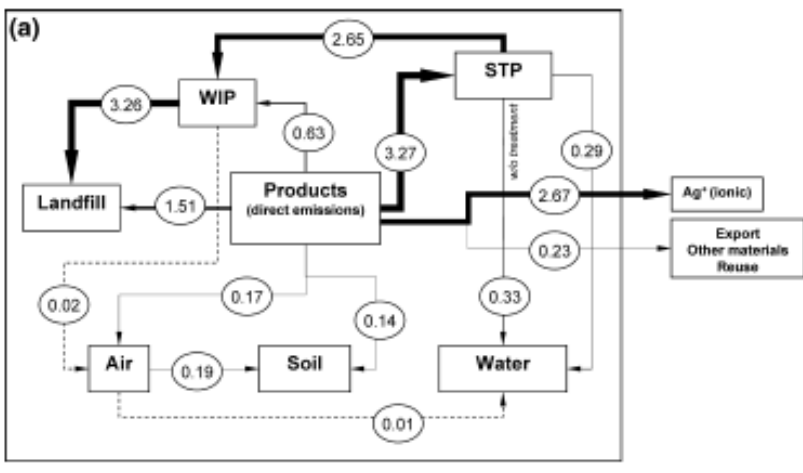
(3) Las tres flechas señalan las desembocaduras de los ríos citados

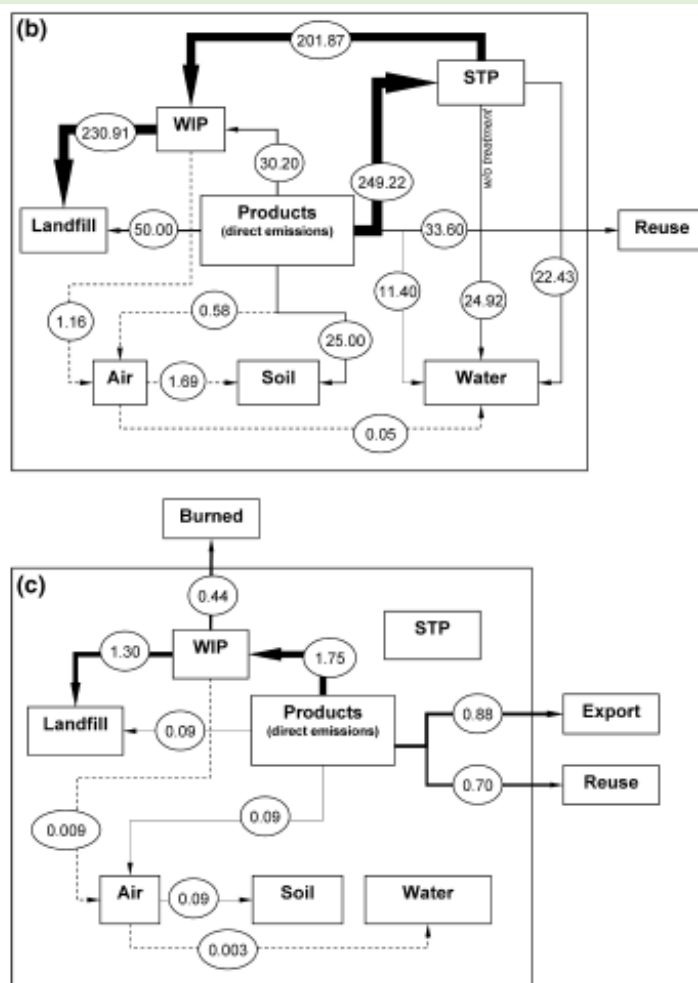


## CONCLUSIONES

### Principales conclusiones globales del artículo

- Se estiman las corrientes superficiales en el Golfo de Cadiz que siguen la materia en suspensión y las partículas de metales.
- Determinación de las concentraciones de metales en los sedimentos.
- Los tres ríos constituyen una fuente de metales pesados al Mar Mediterraneo. Pese a que el modelo posee cierta precisión, los factores ambientales influyen directamente afectando al comportamiento y lectura de propio modelo.

ASPECTOS GLOBALES	
Referencia	(Nowack & Mueller, 2008)
Título	Exposure Modeling of Engineered Nanoparticles in the Environment
Objetivo	Modelar las concentraciones esperadas de nano-Ag, nano-TiO <sub>2</sub> y CNT en el medio natural
Escala del estudio	Laboratorio
¿Qué modelan/estudian?	nano-Ag, nano-TiO <sub>2</sub> y CNT (Carbon nanotubes)
CONDICIONES DE OPERACIÓN	
Agua	Agua, suelo y aire (Suiza)
Crema Solar / Compuestos añadidos	-
Estimación de entrada de elementos desde la crema al medio	-
Concentración inicial de los elementos modelados en la crema y/o en el agua y/o en la disolución preparada	-
Luz UV	-
Temperatura	-
Tiempo de los experimentos	-
Otras condiciones	Se diferencian dos escenarios distintos, un realista (RE) y otro con alta exposición (HE)
MODELADO MATEMATICO	
Tipo de modelado y mecanismos que contempla: Reacción completa, reacciones de equilibrio, disolución, adsorción, adsorción reactiva....	El modelado está basado según los métodos establecidos para la evaluación de sustancias químicas en el medio natural reflejados en <i>ECB. Technical Guidance Document on Risk Assessment; European Chemicals Bureau, 2003.</i>
Esquema de los procesos propuestos por el modelo	<p>- Flujos de nano-Ag, nano-TiO<sub>2</sub> y CNT de los productos en los distintos compartimentos, WIP (Plantas de incineración), STP (Plantas de tratamiento de lodos) y vertedero (escenario HE). Todos los flujos</p>  <p>están en toneladas/año. El grosor de las flechas es proporcional al tamaño de los flujos.</p>



## RESULTADOS OBTENIDOS

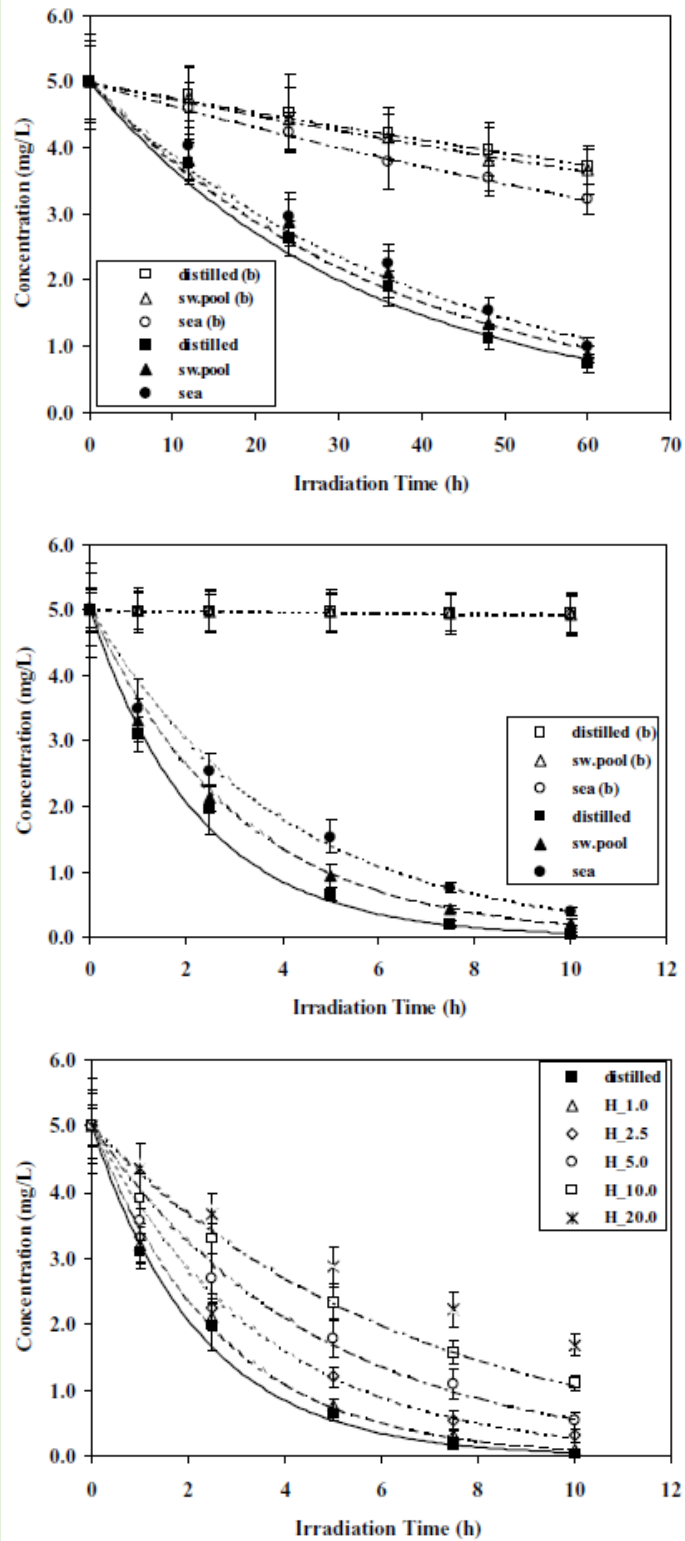
### Resultados

#### - Análisis de los flujos de los productos al medio

NP	product category	% of total amount	release	%	release
nano-Ag	textiles	10	abrasion during use	5	air
			abrasion during washing	5	STP
			disposal (WIP)	2.5	WIP
			recycling	0.5	leaving system
			export	2	leaving system
			dissolution	85	leaving system
	cosmetics	25	application	95	STP
			disposal	5	WIP
	sprays, cleaning agents	15	application	95	air (10%), STP (85%), soil (5%)
			disposal	5	WIP
	metal products	5	abrasion	5	STP
			recycling	47.5	leaving system
			disposal	2.5	WIP
			dissolution	45	leaving system
plastics	10	abrasion	5	STP	
		disposal	50	WIP	
		dissolution	45	leaving system	
paint	35	run off	5	soil (50%), STP (50%)	
		dissolution	45	leaving system	
		disposal	50	disposal site	
nano-TiO <sub>2</sub>	plastics	2	abrasion	5	air (50%), STP (50%)
			disposal	95	WIP
	cosmetics	60	application	95	STP (95%), water (5%)
			disposal	5	WIP
	coatings	2	application	95	STP (95%), air (5%)
			disposal	5	WIP
	metals	1	abrasion	5	STP
			recycling	90	leaving system
			disposal	5	WIP
	energy storage/ production	10	disposal	25	WIP
recycling			75	leaving system	
runoff			50	STP (50%), soil (50%)	
CNT	plastics, sporting equipment	50	disposal	50	disposal site
			abrasion	5	air
			disposal	95	WIP
	electronics, batteries	50	recycling	40	leaving system
			disposal	10	WIP (50%), disposal site (50%)
			export	50	leaving system

	<div>- PEC (Predicted environmental concentración) de nano-Ag, nano-TiO<sub>2</sub> en aire, agua y suelo</div> <table><thead><tr><th></th><th></th><th colspan="2">nano-Ag</th><th colspan="2">nano-TiO<sub>2</sub></th><th colspan="2">CNT</th></tr><tr><th></th><th>unit</th><th>RE</th><th>HE</th><th>RE</th><th>HE</th><th>RE</th><th>HE</th></tr></thead><tbody><tr><td>air</td><td>μg m<sup>-3</sup></td><td>1.7 × 10<sup>-3</sup></td><td>4.4 × 10<sup>-3</sup></td><td>1.5 × 10<sup>-3</sup></td><td>4.2 × 10<sup>-2</sup></td><td>1.5 × 10<sup>-3</sup></td><td>2.3 × 10<sup>-3</sup></td></tr><tr><td>water</td><td>μg L<sup>-1</sup></td><td>0.03</td><td>0.08</td><td>0.7</td><td>16</td><td>0.0005</td><td>0.0008</td></tr><tr><td>soil</td><td>μg kg<sup>-1</sup></td><td>0.02</td><td>0.1</td><td>0.4</td><td>4.8</td><td>0.01</td><td>0.02</td></tr></tbody></table> <div><sup>a</sup> RE: realistic scenario; HE: high emission scenario.</div> <div>- Cocientes de riesgo (PEC/PNEC) en aire, agua y suelo</div> <table><thead><tr><th></th><th colspan="2">nano-Ag</th><th colspan="2">nano-TiO<sub>2</sub></th><th colspan="2">CNT</th></tr><tr><th></th><th>RE</th><th>HE</th><th>RE</th><th>HE</th><th>RE</th><th>HE</th></tr></thead><tbody><tr><td>air</td><td>nd</td><td>nd</td><td>0.0015</td><td>0.004</td><td>1.5 × 10<sup>-5</sup></td><td>2.3 × 10<sup>-5</sup></td></tr><tr><td>water</td><td>0.0008</td><td>0.002</td><td>&gt; 0.7</td><td>&gt; 16</td><td>0.005</td><td>0.008</td></tr><tr><td>soil</td><td>nd</td><td>nd</td><td>nd</td><td>nd</td><td>nd</td><td>nd</td></tr></tbody></table>			nano-Ag		nano-TiO <sub>2</sub>		CNT			unit	RE	HE	RE	HE	RE	HE	air	μg m <sup>-3</sup>	1.7 × 10 <sup>-3</sup>	4.4 × 10 <sup>-3</sup>	1.5 × 10 <sup>-3</sup>	4.2 × 10 <sup>-2</sup>	1.5 × 10 <sup>-3</sup>	2.3 × 10 <sup>-3</sup>	water	μg L <sup>-1</sup>	0.03	0.08	0.7	16	0.0005	0.0008	soil	μg kg <sup>-1</sup>	0.02	0.1	0.4	4.8	0.01	0.02		nano-Ag		nano-TiO <sub>2</sub>		CNT			RE	HE	RE	HE	RE	HE	air	nd	nd	0.0015	0.004	1.5 × 10 <sup>-5</sup>	2.3 × 10 <sup>-5</sup>	water	0.0008	0.002	> 0.7	> 16	0.005	0.008	soil	nd	nd	nd	nd	nd	nd
		nano-Ag		nano-TiO <sub>2</sub>		CNT																																																																						
	unit	RE	HE	RE	HE	RE	HE																																																																					
air	μg m <sup>-3</sup>	1.7 × 10 <sup>-3</sup>	4.4 × 10 <sup>-3</sup>	1.5 × 10 <sup>-3</sup>	4.2 × 10 <sup>-2</sup>	1.5 × 10 <sup>-3</sup>	2.3 × 10 <sup>-3</sup>																																																																					
water	μg L <sup>-1</sup>	0.03	0.08	0.7	16	0.0005	0.0008																																																																					
soil	μg kg <sup>-1</sup>	0.02	0.1	0.4	4.8	0.01	0.02																																																																					
	nano-Ag		nano-TiO <sub>2</sub>		CNT																																																																							
	RE	HE	RE	HE	RE	HE																																																																						
air	nd	nd	0.0015	0.004	1.5 × 10 <sup>-5</sup>	2.3 × 10 <sup>-5</sup>																																																																						
water	0.0008	0.002	> 0.7	> 16	0.005	0.008																																																																						
soil	nd	nd	nd	nd	nd	nd																																																																						
Grado de ajuste del modelo	-																																																																											
Predicciones del modelo	-																																																																											
CONCLUSIONES																																																																												
Principales conclusiones globales del artículo	<div>- Las predicciones de concentraciones (PEC) para las tres sustancias en aire fueron muy bajas debido al alto volumen de este compartimento.</div> <div>- Las nanopartículas de Ag y TiO<sub>2</sub> son menos propensas a liberarse en el aire que en el agua o el suelo mientras que los nanotubos de carbono (CNT) casi siempre terminan en el aire o el suelo.</div> <div>- Se observa que el principal flujo de nanopartículas de Ag y TiO<sub>2</sub> va desde el producto hasta los vertederos pasando primero por la planta de tratamiento de lodos (STP) y por la planta de incineración (WIP) respectivamente.</div> <div>- Se observa que las concentraciones de CNT que acaban en los distintos compartimentos naturales son bajas debido a que no todos los productos utilizan estos compuestos por su alto precio.</div> <div>- La mayor parte de CNT que se utilizan en los productos desaparece en las plantas de incineración evitando así que llegue al medio.</div>																																																																											

ASPECTOS GLOBALES	
Referencia	(Sakkas et al., 2003)
Título	Aqueous photolysis of the sunscreen agent octyl-dimethyl- <i>p</i> -aminobenzoic acid Formation of disinfection byproducts in chlorinated swimming pool water
Objetivo	Fotólisis en agua del compuesto de cremas solares octyl-dimethyl- <i>p</i> -aminobenzoic acid (ODPABA). Cinética, mecanismo y productos de degradación.
Escala del estudio	Laboratorio
¿Qué modelan/estudian?	ODPABA
CONDICIONES DE OPERACIÓN	
Agua	Agua destilada, Agua de piscina y Agua de mar de zonas costeras turísticas de Grecia (Epirus)
Crema Solar / Compuestos añadidos	NaOCl para agua de piscina clorada Ácidos Húmicos (HA) para estudiar el efecto de la materia orgánica disuelta (DOM)
Estimación de entrada de elementos desde la crema al medio y/o en el medio	-
Concentración inicial de los elementos modelados en la crema y/o en el agua y/o en la disolución preparada	Agua de mar sin tratarla previamente Agua de piscina: - Cloro -> De 0.9mg/L muestreada a 2mg/L para experimentos - ODPABA -> 0.1mg/L en muestras bajo radiación solar artificial Agua destilada: Diferentes concentraciones de ácidos húmicos (1.0–20.0 mg/l)
Luz UV	- Experimentos con luz natural realizados al aire libre - Experimentos con luz UV generada por una lámpara de arco de Xenon a 750 W/m <sup>2</sup> .
Temperatura	-
Tiempo de los experimentos	- Experimentos en condiciones exteriores: 2,5 días - Experimentos de laboratorio: 10 h
Otras condiciones	-
MODELADO MATEMATICO	
Tipo de modelado y mecanismos que contempla: Reacción completa, reacciones de equilibrio, disolución, adsorción, adsorción reactiva....	Reacción de fotodegradación de primer orden  $C_t = C_0 e^{-kt}$  Donde $C_t$ representa la concentración en un instante $t$ , $C_0$ , la concentración inicial y $k$ la constante de velocidad (pendiente)
Esquema de los procesos propuestos por el modelo	-
RESULTADOS OBTENIDOS	
Resultado del modelo	(1) Tres tipos de agua con dos concentraciones de HA y condiciones de luz natural (experimentos en el exterior) (2) Tres tipos de agua con dos concentraciones de HA y Radiación UV simulada en laboratorio (3) Agua destilada con concentraciones distintas de HA con radiación UV en laboratorio



- Las cinéticas de fotodegradación del ODPABA son de primer orden en todos los casos. (Fig 1,2,3)
- Las velocidades de reacción del ODPABA ordenadas son:  
Agua destilada > Agua de piscina > Agua de mar
- La presencia de materia orgánica en las muestras de agua puede que inhiba la velocidad de degradación del ODPABA (Fig. 1,2)

	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Como la concentración de ácidos húmicos aumenta, las velocidades de degradación del ODPABA disminuyen si lo comparamos con la fotólisis directa realizada en el agua destilada (Fig 3).</li> <li>- La tasa de fotodegradación retardada en el agua de mar también es compatible con la captación de OH por iones de cloruro</li> <li>- Además de la materia orgánica disuelta (como HA y FA) se ha demostrado que los radicales OH que se generan en aguas naturales por la fotólisis de nitratos y nitritos, así como en aguas que contienen una concentración suficientemente alta de iones metálicos contaminantes orgánicos en soluciones acuosas.</li> </ul>
<b>Grado de ajuste del modelo</b>	- Grados de ajuste de $r^2$ : 0,973-0,997 a ecuación de primer orden
<b>Predicciones del modelo</b>	-
<b>CONCLUSIONES</b>	
<b>Principales conclusiones globales del artículo</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Las tasas de transformación fueron menores en el mar que en el agua de piscina comparado con la destilada mostrando una fuerte dependencia en la composición de la muestra.</li> <li>- La presencia de DOM retrasa la fotólisis mientras que la formación de varios productos es a través de reacciones de primer orden.</li> <li>- Cuatro fotoproductos podrían ser aislados del agua de mar y más compuestos se forman en el agua de piscina clorada.</li> </ul>



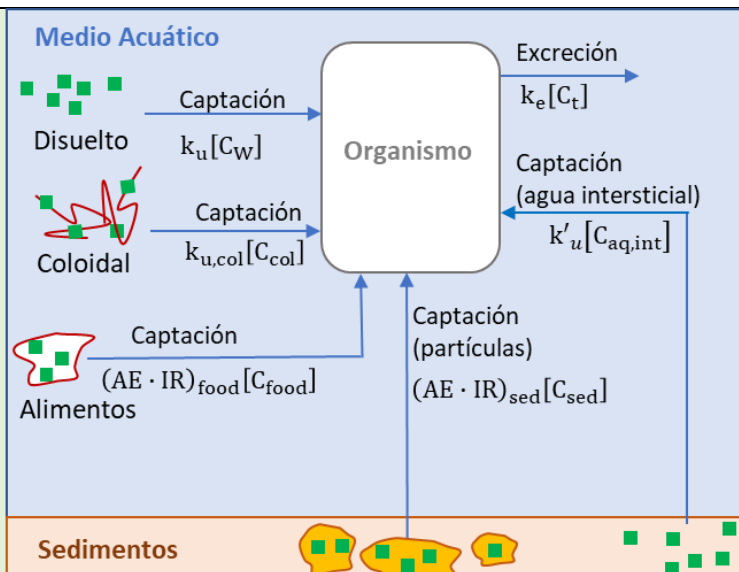
### 7.3. Fichas modelo de recogida de información de liberación de especies químicas desde las cremas solares a organismos acuáticos

Tabla 10. Ficha modelo de recogida de información sobre modelado de bioacumulación de especies químicas desde las cremas solares a organismos.

ASPECTOS GLOBALES	
Referencia	Se recoge en la sección de Bibliografía del presente TFG (Autor et al., año).
Título	Título original del artículo en cuestión
Objetivo	Objetivo principal y objetivos secundarios del estudio.
Escala del estudio	En laboratorio / En campo (río, estuario, playa, mar).
¿Qué modelan/ estudian?	Se indican los grupos de compuestos (Metales, Nutrientes, Filtros orgánicos, Nanopartículas...) así como los elementos y/o compuestos individuales (Al, Cd, Ti, SiO <sub>2</sub> , P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ,...
CONDICIONES DE OPERACIÓN	
Organismo	Organismo estudiado en el artículo
Agua	Tipo y origen del agua utilizada (marina natural o sintética, de río, destilada). Zona de recogida del agua o de realización del experimento.
Compartimentos	Zonas de estudio del organismo
Crema Solar / Compuestos añadidos	Tipo de crema y características o bien los compuestos químicos añadidos para su estudio.
Estimación de entrada de elementos desde la crema al medio	Se indican las suposiciones (y/o medidas en campo) realizadas para determinar la posible concentración de compuestos en el medio natural: Bañistas, crema aplicada, número de baños al día.... → Concentraciones esperables y/o medidas en agua.
Concentración inicial de los elementos modelados en la crema y/o en el agua y/o en la disolución preparada	Se muestra la información disponible sobre la concentración de compuestos (tanto a estudiar como los no estudiados en el artículo): - Presentes en la crema solar, es decir contenido - Presentes en el agua inicialmente utilizada - Iniciales del experimento. Estas pueden ser varias dado que el artículo puede estudiar diversas concentraciones iniciales
Luz	Se indican las condiciones de luz utilizada (natural o lámpara), la longitud de onda, si se realizan experimentos sin luz.
Temperatura	Se indica la T de trabajo, si esta se mantiene constante o no.
Tiempo de los experimentos	Se indican los tiempos a los que se realizan análisis para determinar la cinética, así como el tiempo máximo de experimentación.
Otras condiciones	Tipo de agitación, otros.
MODELADO MATEMATICO	
Tipo de modelado y mecanismos que contempla: Reacción completa, reacciones de equilibrio, disolución, adsorción...	Se indican los mecanismos que se estudian para explicar la movilidad de elementos y compuestos. Si se contemplan reacciones se indica el orden de reacción o las constantes de equilibrio. Así mismo se indican las ecuaciones matemáticas que explican estos mecanismos y el significado de los términos que contemplan dichas ecuaciones.
Esquema de los procesos propuestos	Se indican de forma gráfica los mecanismos propuestos y/o estudiados. Así mismo se indican los esquemas generales y los mecanismos propuestos.
RESULTADOS OBTENIDOS	
Resultados	Se indican los principales resultados obtenidos relacionados con el modelo
Grado de ajuste del modelo	Se indica el grado de ajuste obtenido tanto de forma cualitativa (Bueno, aceptable,...) como de forma cuantitativa, indicando los parámetros matemáticos de ajuste mostrados en el artículo (R <sup>2</sup> , desviaciones standard...)
Predicciones del modelo	Concentraciones que predice el modelo, o el aumento de concentraciones.
CONCLUSIONES	
Principales conclusiones globales del artículo	Se indican las principales conclusiones del artículo.

ASPECTOS GLOBALES																																																																							
Referencia	(G. Lu et al., 2019)																																																																						
Título	Establishing baseline trace metals in marine bivalves in China and worldwide: Meta-analysis and modeling approach																																																																						
Objetivo	Análisis de la contaminación por metales en diferentes escalas geográficas a partir de datos históricos																																																																						
Escala del estudio	Campo																																																																						
¿Qué modelan/ estudian?	Ag, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Ti, and Zn																																																																						
CONDICIONES DE OPERACIÓN																																																																							
Organismo	Ostra (8 species) Mejillón (3 species) Almeja ( <i>Ruditapes philippinarum</i> )																																																																						
Agua	Agua de mar																																																																						
Compartimentos	1 compartimento (Tejidos blandos del intestino)																																																																						
Crema Solar / Compuestos añadidos	-																																																																						
Estimación de entrada de elementos desde la crema al medio	-																																																																						
Concentración inicial de los elementos modelados en la crema y/o en el agua y/o en la disolución preparada	Las concentraciones de los tres bivalvos recogidos en otros continentes se recoge en (Wang & Lu, 2017, Lu et al, 2017, Lu & Wang, 2018)																																																																						
Luz	Experimentos sin luz																																																																						
Temperatura	25°C																																																																						
Tiempo de los experimentos	Muestras tomadas entre agosto y septiembre de 2015 2 días (depuración)																																																																						
Otras condiciones	- Durante el proceso de depuración, se renueva el agua una vez por día																																																																						
MODELADO MATEMATICO																																																																							
Tipo de modelado y mecanismos que contempla: Reacción completa, reacciones de equilibrio, disolución, adsorción, adsorción reactiva....	- Parámetros biocinéticos																																																																						
	<table><thead><tr><th>Especies</th><th>Metal</th><th><math>k_u</math> (L/g/d)</th><th><math>C_w</math> (µg/L)</th><th>AE</th><th>IR (g/g/d)</th><th><math>C_f</math> (µg/g)</th><th><math>k_e</math> (d)</th><th><math>C_{ss}</math> (µg/g)</th><th><math>C_{baseline}</math> (µg/g)</th></tr></thead><tbody><tr><td>Oyster</td><td>Cd</td><td>0.534</td><td>0.02</td><td>0.58</td><td>0.2</td><td>0.02</td><td>0.014</td><td>0.93</td><td>0.99</td></tr><tr><td>Mussel</td><td>Cd</td><td>0.180</td><td>0.02</td><td>0.11</td><td>0.2</td><td>0.02</td><td>0.02</td><td>0.20</td><td>0.38</td></tr><tr><td>Clam</td><td>Cd</td><td>0.064</td><td>0.02</td><td>0.38</td><td>0.2</td><td>0.02</td><td>0.01</td><td>0.28</td><td>0.35</td></tr><tr><td>Oyster</td><td>Cu</td><td>1.27</td><td>0.3</td><td>0.85</td><td>0.2</td><td>0.6</td><td>0.032</td><td>15.1</td><td>34.5</td></tr><tr><td>Mussel</td><td>Cu</td><td>3.52</td><td>0.3</td><td>0.35</td><td>0.2</td><td>0.6</td><td>0.131</td><td>8.38</td><td>4.32</td></tr><tr><td>Clam</td><td>Cu</td><td>1.51</td><td>0.3</td><td>0.73</td><td>0.2</td><td>0.6</td><td>0.147</td><td>3.68</td><td>3.01</td></tr></tbody></table>	Especies	Metal	$k_u$ (L/g/d)	$C_w$ (µg/L)	AE	IR (g/g/d)	$C_f$ (µg/g)	$k_e$ (d)	$C_{ss}$ (µg/g)	$C_{baseline}$ (µg/g)	Oyster	Cd	0.534	0.02	0.58	0.2	0.02	0.014	0.93	0.99	Mussel	Cd	0.180	0.02	0.11	0.2	0.02	0.02	0.20	0.38	Clam	Cd	0.064	0.02	0.38	0.2	0.02	0.01	0.28	0.35	Oyster	Cu	1.27	0.3	0.85	0.2	0.6	0.032	15.1	34.5	Mussel	Cu	3.52	0.3	0.35	0.2	0.6	0.131	8.38	4.32	Clam	Cu	1.51	0.3	0.73	0.2	0.6	0.147	3.68	3.01
	Especies	Metal	$k_u$ (L/g/d)	$C_w$ (µg/L)	AE	IR (g/g/d)	$C_f$ (µg/g)	$k_e$ (d)	$C_{ss}$ (µg/g)	$C_{baseline}$ (µg/g)																																																													
	Oyster	Cd	0.534	0.02	0.58	0.2	0.02	0.014	0.93	0.99																																																													
	Mussel	Cd	0.180	0.02	0.11	0.2	0.02	0.02	0.20	0.38																																																													
Clam	Cd	0.064	0.02	0.38	0.2	0.02	0.01	0.28	0.35																																																														
Oyster	Cu	1.27	0.3	0.85	0.2	0.6	0.032	15.1	34.5																																																														
Mussel	Cu	3.52	0.3	0.35	0.2	0.6	0.131	8.38	4.32																																																														
Clam	Cu	1.51	0.3	0.73	0.2	0.6	0.147	3.68	3.01																																																														
- Modelo de bioacumulación																																																																							
$\frac{dC_t}{dt} = k_u \times C_w + AE \times IR \times C_f - (k_e + g) \times C_t$																																																																							
Donde Ct es la concentración de metales en los tejidos en un tiempo t, Cw es la concentración de metales disueltos en el agua, Cf la concentración de metales en la comida, ku la cte de la tasa de consumo, AE la eficiencia de asimilación de metales en la comida, IR es la tasa de ingestión de los bivalvos y g es la cte de la tasa de crecimiento.																																																																							
El cálculo de las concentraciones en estado estacionario se calcula como:																																																																							
$C_{ss} = \frac{k_u \times C_w + AE \times IR \times C_f}{k_e + g}$																																																																							

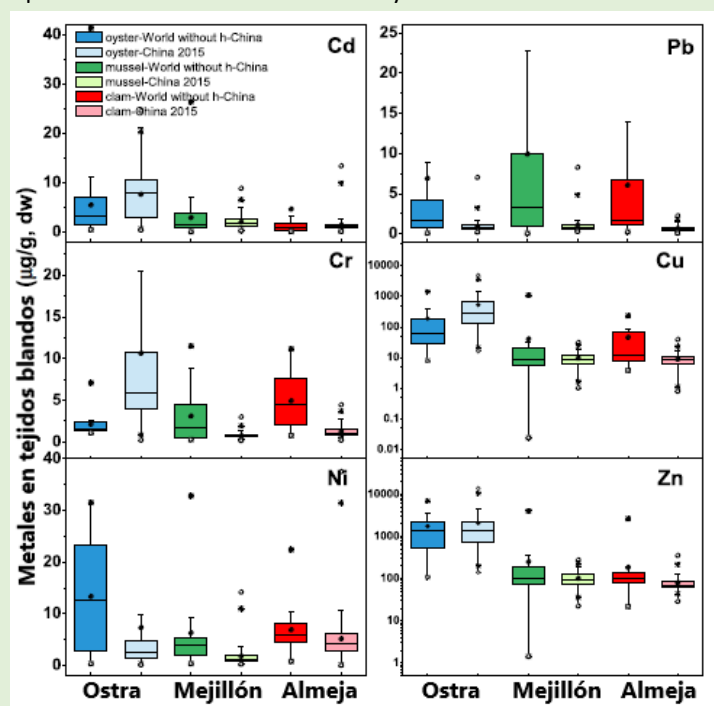
# Esquema de los procesos propuestos por el modelo



## RESULTADOS OBTENIDOS

### Resultados

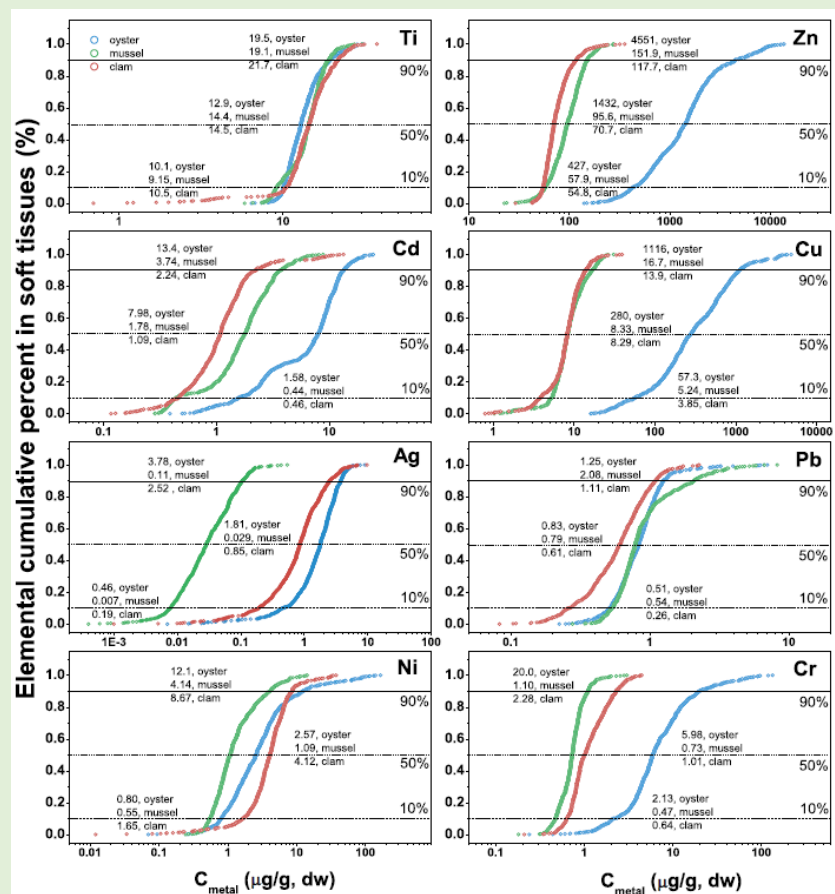
- Comparativa entre los bivalvos chinos y el resto del mundo



- Concentraciones de metales en los tejidos de bivalvos de China y de todo el mundo siendo "a" la pendiente calcula del ajuste de la curva tangencial del 40-60% del valor de la frecuencia acumulada.

Species	Elements	Cd	Cu	Cr	Pb	Zn	Ni	Ag	Ti
Oysters	$C_{5\%}$ (China 2015)	0.99	34.5	1.52	0.43	340	0.60	0.26	9.67
	$C_{5\%}$ (world)	0.96	32.3	1.48	0.42	336	0.60	-	-
	$a$ (China 2015)	0.63	0.30	0.62	0.69	0.54	0.40	0.54	1.71
Mussels	$C_{5\%}$ (China 2015)	0.38	4.32	0.42	0.47	49.6	0.48	0.005	8.65
	$C_{5\%}$ (world)	0.37	4.16	0.41	0.47	48.0	0.48	-	-
	$a$ (China 2015)	0.64	1.09	1.66	1.27	0.96	0.58	0.36	1.70
Clams	$C_{5\%}$ (China 2015)	0.35	3.02	0.56	0.21	51.4	0.97	0.07	8.43
	$C_{5\%}$ (world)	0.31	3.06	0.56	0.22	51.1	0.96	-	-
	$a$ (China 2015)	0.85	1.18	0.64	0.81	1.49	0.68	0.54	1.36

- Distribución de frecuencia acumulada de metales en los tejidos blandos de los bivalvos en zonas costeras de China de 2015



Grado de ajuste del modelo

$R^2$	Cd	Cu	Zn	Ni	Pb	Cr	Ag	Ti
Ostras	,9765	,9974	,9973	,9990	,9987	,9969	,9988	,9981
Mejillón	,9979	,9968	,9992	,9961	,9928	,9975	,9982	,9957
Almeja	,9985	,9975	,9967	,9993	,9988	,9921	,9984	,9975

Predicciones del modelo

-

## CONCLUSIONES

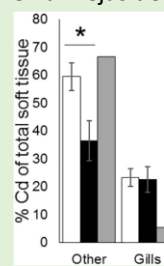
Principales conclusiones globales del artículo

- Compara las bases históricas de datos mundiales de concentraciones de metales, observando que para las ostras en las zonas costeras chinas eran más altas que las de otros lugares mientras que para mejillones y almejas estos valores eran comparables.
- Las predicciones de Cd y Cu del modelo biocinético se aproximan a los resultados del modelo logístico de la frecuencia acumulativa.
- Las concentraciones en ostras, mejillones y almejas se modelaron como 0.26, 0.005, 0.07  $\mu g/g$  dw para Ag, 0.99, 0.38, 0.35  $\mu g/g$  dw para Cd, 1.52, 0.42, 0.56  $\mu g/g$  dw para Cr, 34.5, 4.32, 3.02  $\mu g/g$  dw para Cu, 0.60, 0.48, 0.97 para Ni, 0.43, 0.47, 0.21  $\mu g/g$  dw para Pb, y 340, 49.6, 51.4  $\mu g/g$  dw para Zn, respectivamente.

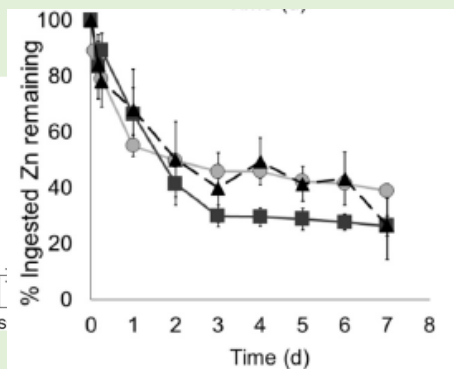
ASPECTOS GLOBALES				
Referencia	(O'Mara et al., 2019)			
Título	Uptake and accumulation of cadmium, manganese and zinc by fisheries species: Trophic differences in sensitivity to environmental metal accumulation.			
Objetivo	(1) Determinar las tasas de captación y depuración tras la exposición a metales disueltos en el mar. (2) Determinar la eficiencia de asimilación de metales y la tasa de salida del sedimento en suspensión. (3) Determinar la eficiencia de asimilación de metales y la tasa de salida de la dieta			
Escala del estudio	Laboratorio			
¿Qué modelan/estudian?	Cd, Mn, Zn			
CONDICIONES DE OPERACIÓN				
Organismo	Juveniles de pescadilla ( <i>Sillago ciliata</i> ) Juveniles de gamba ( <i>Metapenaeus Macleayi</i> ) Almeja de arena ( <i>Katelsysia scalarina</i> )			
Agua	Moreton Bay (QLD), Australia Wollumboola Lake (NSW), Australia Port Hacking (NSW), Australia			
Compartimentos	Tejidos blandos, corazón, músculos, riñones, recto, branquias y otros			
Crema Solar / Compuestos añadidos	Añade Cd, Mn y Zn hasta concentraciones de 0.7, 20 y 15µg L <sup>-1</sup> (Obj A) Añade Cd, Mn y Zn hasta concentraciones de 2.5, 160 y 160 mg/kg (Obj B)			
Estimación de entrada de elementos desde la crema al medio	-			
Concentración inicial de los elementos modelados en la crema y/o en el agua y/o en la disolución preparada	- Concentración de metales tras la recolección y depuración:			
		Cd (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Zn (mg/kg)
	Clams	0.30 ± 0.068	4.7 ± 2.2	36 ± 3.5
	Prawns	1.0 ± 0.46	4.6 ± 0.89	70 ± 10
	Fish	0.12 ± 0.018	7.8 ± 0.80	157 ± 36
Luz	12h: 12h (día/noche)			
Temperatura	23±1°C			
Tiempo de los experimentos		Objetivo A	Objetivo B	Objetivo C
	Aclimatación	1-4 semanas	1-4 semanas	1-4 semanas
	Exposición	7 días	3 horas	3 horas
	Depuración	14 días	7 días	7 días
	Muestreo	3 el primer día y luego 1 por día	0, 2, 4, 6 el primer día y luego 1 por día	0, 2, 4, 6 el primer día y luego 1 por día
Otras condiciones	- Sillago ciliata de 38-64mm y 0,79-3,2g - Metapenaeus macleayi de 9-14mm y 0,48-1,7g - Katelsysia scalarina de 71-84mm y 88-141g - El agua del proceso de depuración es cambiada cada día			
MODELADO MATEMATICO				
Tipo de modelado y mecanismos que contempla: Reacción completa, reacciones de equilibrio, disolución, adsorción, adsorción reactiva....	<b>Modelo bio-cinético:</b> La importancia de la fase acuosa (R <sub>w</sub> ,%), la dieta(R <sub>f</sub> ,%), y el sedimento en suspensión (R <sub>s</sub> ,%), como fuentes de Cd, Mn y Zn se estima comparando la suma de la acumulación de todas ellas como se describe en (Reinfelder et al., 1998). $R_w = C_{ss,w}/C_{ss} = (k_u \cdot C_w)/(k_{ew} \cdot C_{ss}) \cdot 100\%$ $R_f = C_{ss,f}/C_{ss} = (AE_f \cdot IR \cdot C_f)/(k_{ef} \cdot C_{ss}) \cdot 100\%$ $R_s = C_{ss,s}/C_{ss} = (AE_s \cdot IR \cdot C_s)/(k_{es} \cdot C_{ss}) \cdot 100\%$			

	<p>Donde <math>C_{w,f,s}</math> son las concentraciones en agua, sedimentos y algas, AE, la eficiencia de asimilación de metales de los alimentos (%), IR la tasa de ingesta (<math>\text{g g}^{-1} \text{d}^{-1}</math>) y <math>k_e</math> la constante de la tasa de flujo (<math>\text{d}^{-1}</math>).</p> $C_{ss} = (k_u \cdot C_w) / k_{ew} + (AE_f \cdot IR_f \cdot C_f) / k_{ef} + (AE_s \cdot IR_s \cdot C_s) / k_{es}$
Esquema de los procesos propuestos por el modelo	<p><b>Medio Acuático</b></p> <p>Disuelto: Captación <math>k_u[C_w]</math></p> <p>Coloidal: Captación <math>k_{u,col}[C_{col}]</math></p> <p>Alimentos: Captación <math>(AE \cdot IR)_{food}[C_{food}]</math></p> <p>Sedimentos: Captación (partículas) <math>(AE \cdot IR)_{sed}[C_{sed}]</math></p> <p>Organismo:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>Excreción: <math>k_e[C_t]</math></li> <li>Captación (agua intersticial): <math>k'_u[C_{aq,int}]</math></li> </ul>
<b>RESULTADOS OBTENIDOS</b>	
Resultados	<p>- Concentración de metales en el tejido durante el consumo y depuración de la almeja de arena en el tiempo</p> <p>- Porcentaje de metales restantes en la almeja de arena tras el filtrado de materia en suspensión, Tetraselmis sp. Y Entomoneis sp. a lo largo de 7 días:</p>

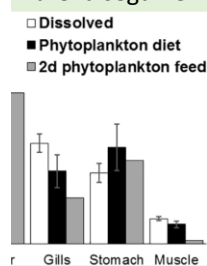
- Distribución en almejas de



órgano para  
tratamientos

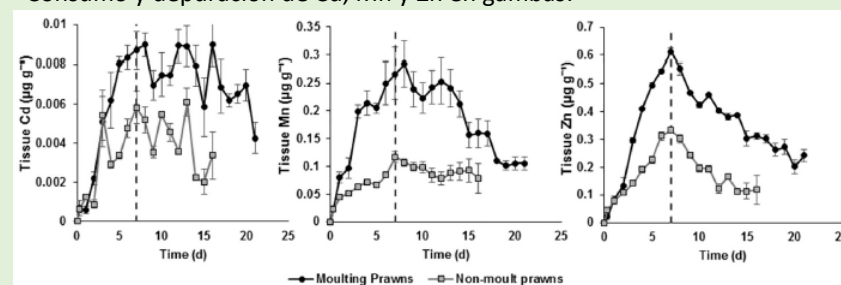


de Cd, Mn y Zn  
arena según el

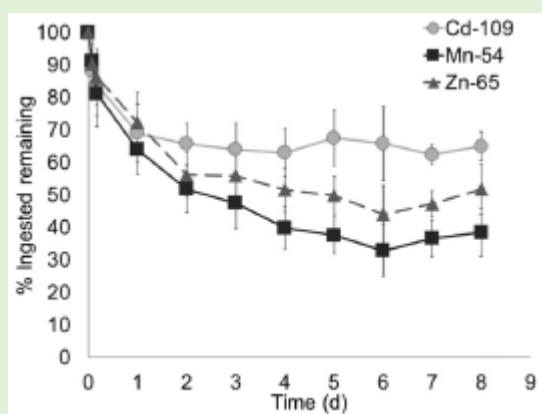


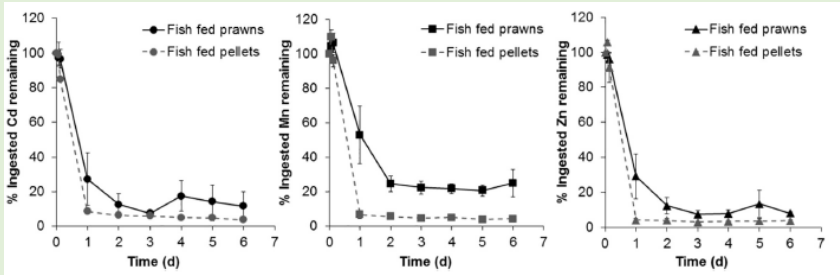
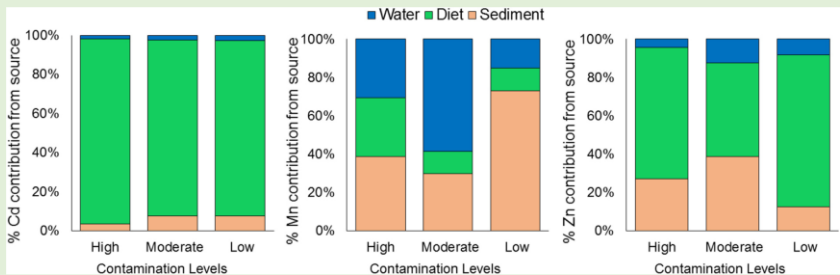
tres  
distintos:

- Consumo y depuración de Cd, Mn y Zn en gambas:



- Retención de trazadores por las gambas alimentadas con gránulos  
marcados:

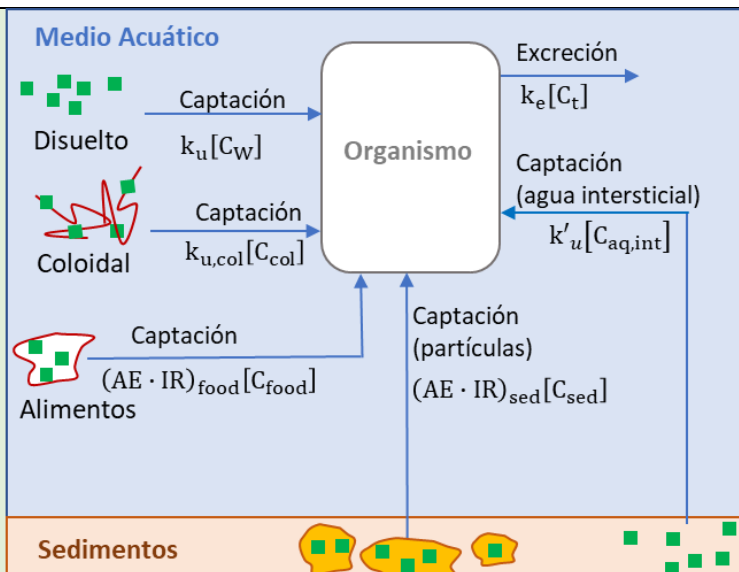


	<p>- Retención de trazadores por las pescadillas alimentadas con gránulos marcados:</p> 
Grado de ajuste del modelo	-
Predicciones del modelo	<p>- Modelo bio-cinético de la acumulación de Cd, Mn y Zn en almejas de arena y contribución de cada fuente utilizando escenarios con alta, moderada y baja concentración de metales asumiendo una ingesta media de <math>2\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}</math></p> 
<b>CONCLUSIONES</b>	
Principales conclusiones globales del artículo	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Las especies de gambas y peces estudiadas parecen ser efectivas al restringir cierta absorción de metales en el agua de mar.</li> <li>- Los organismos que le alimentan por filtración es probable que tengan un vínculo importante entre los contaminantes en la columna de agua (especialmente Mn) y la acumulación por depredadores de orden superior (Crustaceos).</li> <li>- Los modelos bio-cinéticos identifica el alimento como la principal fuente de acumulación de metales en la almeja de arena, lo que respalda el uso de estos organismos como bioindicadores ya que el alimento y los sedimentos persisten más tiempo en estuarios que los metales disueltos.</li> <li>- Las gambas y pescadillas tienen un alto consumo de Cd, Mn y Zn a través de la dieta con alta asimilación de los tres metales en las gambas.</li> <li>- La asimilación de metales en la dieta por parte de la pescadilla es baja destacando su capacidad para persistir en estuarios considerados altamente contaminados.</li> </ul>



ASPECTOS GLOBALES	
Referencia	(Vidal-Liñán et al., 2018)
Título	Bioaccumulation of UV filters in Mytilus galloprovincialis mussel
Objetivo	Evaluación del comportamiento y acumulación del mejillón para 5 tipos de filtros UV orgánicos comúnmente usados.
Escala del estudio	Laboratorio
¿Qué modelan/ estudian?	4-MBC, BP-3, BP-4, OC y ODPABA
CONDICIONES DE OPERACIÓN	
Organismo	Mejillón marino (Mytilus galloprovincialis)
Agua	Ría de Vigo (España)
Compartimentos	Tejidos blandos y conchas
Crema Solar / Compuestos añadidos	1µg <sup>L</sup> <sup>-1</sup> de cada filtro UV
Estimación de entrada de elementos desde la crema al medio	-
Concentración inicial de los elementos modelados en la crema y/o en el agua y/o en la disolución preparada	-
Luz	Completamente a oscuras
Temperatura	16°C
Tiempo de los experimentos	7 días de incubación (Aclimatación) 30 días de exposición 20 días de depuración Recogida de muestras a los: - 0, 1, 2, 4, 8, 14, 22 y 30 días de exposición - 2, 5, 9 y 20 días de depuración
Otras condiciones	- Mejillones de 40-50mm incubados en agua de mar no contaminada renovada cada 48h menos el día de la exposición que se renueva a las 24h. - Son alimentados con Isochrysis galbana, Tetraselmis suecica y Chaetoceros gracilis.
MODELADO MATEMATICO	
Tipo de modelado y mecanismos que contempla: Reacción completa, reacciones de equilibrio, disolución, adsorción, adsorción reactiva....	<b>Modelo de bioacumulación y BCF</b> Se asumen cinéticas de primer orden y concentraciones constantes de BP-4 y OC de acuerdo a la expresión (Landrum et al., 1992): $C_a(t) = \frac{C_w k_u}{k_d} (1 - e^{-k_d t}) \quad C_a(t) = C_w BCF (1 - e^{-k_d t})$ Donde $C_a(t)$ es la concentración(µgKg <sup>-1</sup> ) acumulado en los mejillones para un tiempo t, $C_w$ es la concentración en agua (µg <sup>L</sup> <sup>-1</sup> ), $k_u$ es el coeficiente de consumo (LKg <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> ) y $k_d$ es el coeficiente de depuración (d <sup>-1</sup> ).

**Esquema de los procesos propuestos por el modelo**



**RESULTADOS OBTENIDOS**

**Resultados**

- Concentraciones medidas en el agua de mar **sin mejillones** con una concentración nominal de filtros UV de  $1\mu\text{g L}^{-1}$  a los 30 min, 24 h y 48 h

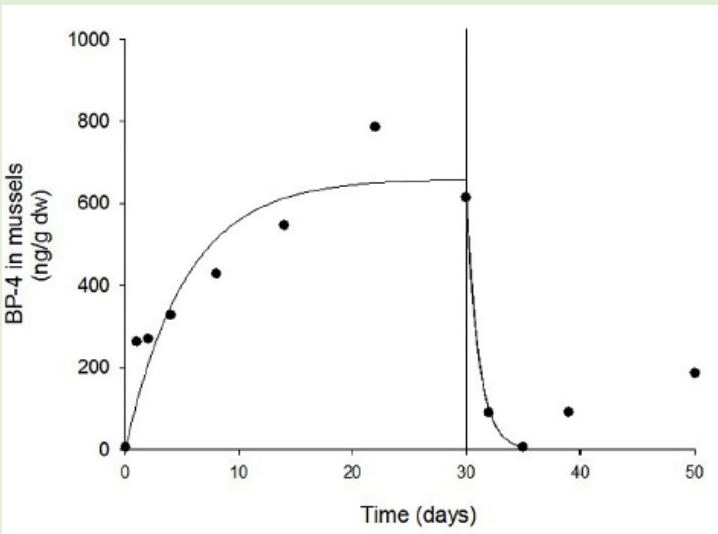
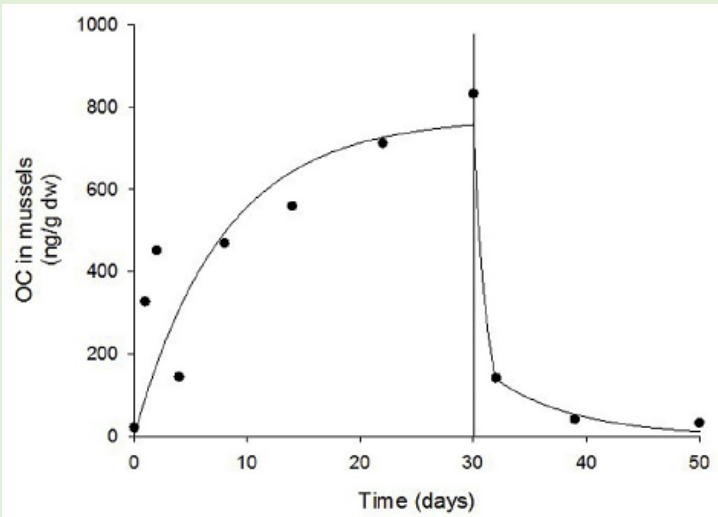
	Concentración medida ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )		
	$t_0$	$t_{24}$	$t_{48}$
4-MBC	0,96	0,99	0,79
BP-3	1,16	1,17	0,95
BP-4	1,05	1,06	0,91
OC	1,57	1,21	1,07
OD-PABA	1,29	1,18	0,17

- Concentraciones medidas en el agua de mar **con mejillones** con una concentración nominal de  $1\mu\text{g L}^{-1}$  de filtros UV a los 30 min, 24 h y 48 h

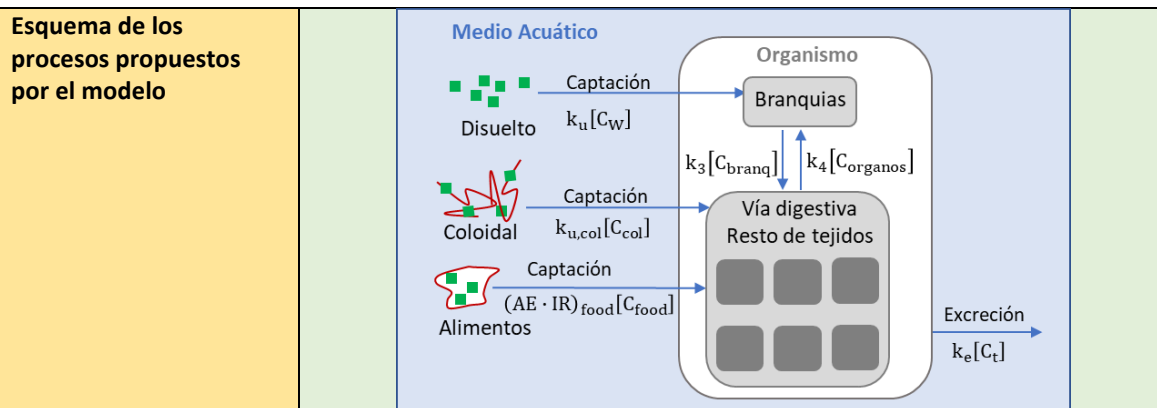
	Concentración medida ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )			
	$t_0$	$t_{24}$	$t_0$	$t_{48}$
4-MBC	0,87	0,61	0,86	0,42
BP-3	0,72	0,61	0,71	0,46
BP-4	1,10	0,65	1,08	0,79
OC	0,68	0	0,81	0
OD-PABA	0,11	0,11	0,37	0,11

- Concentraciones de filtros UV medidas en los tejidos de los mejillones (*Mytilus galloprovincialis*) expuestos 30 días en agua con  $1\mu\text{g L}^{-1}$  y depurados 20 más en agua de mar limpia

Time exposure (days)	Concentración medida ( $\text{ng g}^{-1} \text{ d.w}$ )				
	4-MBC	BP-3	BP-4	OC	OD-PABA
0	10,5	<LOQ	6	21	<LOQ
1	418	80	263	327	30,5
2	528,5	66	270,5	451	46
4	437	51,5	328	144	11
8	<LOQ	56	429	469	1
14	801	67	520	559,5	13,5
22	411	62	739	712,5	11
30	9,5	59	615	833	<LOQ
32	<LOQ	13	90	141	<LOQ
35	<LOQ	<LOQ	6	<LOQ	<LOQ
39	<LOQ	<LOQ	91	41	<LOQ
50	5,5	<LOQ	186,5	32	<LOQ

Grado de ajuste del modelo	-
Predicciones del modelo	<p>- Concentración de BP-4 en mejillones tras 30 días de exposición y 20 más de depuración. La línea describe los valores predichos por un modelo cinético de primer orden:</p>  <p>- Concentración de OC en mejillones tras 30 días de exposición y 20 más de depuración. La línea describe los valores predichos por un modelo cinético de primer orden:</p> 
<b>CONCLUSIONES</b>	
Principales conclusiones globales del artículo	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Los filtros UV BP-4, OC, y 4MBC se acumulan notablemente en los tejidos del mejillón con valores del BCF del orden de 1000-2000LKg<sup>-1</sup>.</li> <li>- Al no poder predecirse la bioacumulación de estos tres compuestos en base a su K<sub>ow</sub>, sugiere que otros tejidos aparte de los lípidos son destino de este tipo de compuestos.</li> <li>- Los compuestos BP-3 y ODPABA muestran una bioconcentración muy limitada cuyos patrones de acumulación son máximos tras 1-2 días de exposición y van disminuyendo después de eso.</li> </ul>

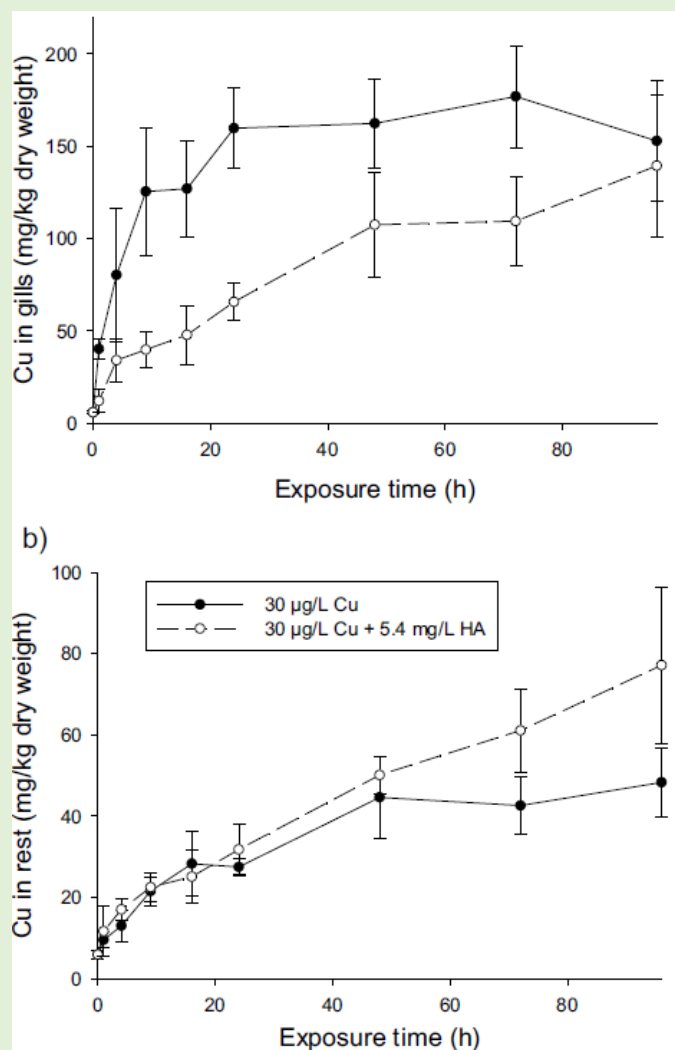
ASPECTOS GLOBALES	
Referencia	(Sánchez-Marín et al., 2016)
Título	Dynamic modeling of copper bioaccumulation by <i>Mytilus edulis</i> in the presence of humic acid aggregates
Objetivo	Estudiar la absorción de agregados de Cu-HA a través del sistema digestivo
Escala del estudio	Laboratorio
¿Qué modelan/estudian?	Cu
CONDICIONES DE OPERACIÓN	
Organismo	Mejillón
Agua	Westkapelle, Países Bajos
Compartimentos	Branquias y resto de tejidos (2 compartimentos)
Crema Solar / Compuestos añadidos	Cu: 30 g L <sup>-1</sup> o 30 g L <sup>-1</sup> con 5,4mgHA L <sup>-1</sup>
Estimación de entrada de elementos desde la crema al medio	-
Concentración inicial de los elementos modelados en la crema y/o en el agua y/o en la disolución preparada	-
Luz UV	-
Temperatura	15±1°C
Tiempo de los experimentos	96h (Exposición) 1, 4, 9, 16, 24, 48, 72, 96h (Muestreo)
Otras condiciones	- Tamaño (37-47mm) - Durante la exposición, se renueva el agua cada día para compensar la pérdida de metales consumidos por los sujetos
MODELADO MATEMATICO	
Tipo de modelado y mecanismos que contempla: Reacción completa, reacciones de equilibrio, disolución, adsorción, adsorción reactiva....	<p>- <b>Acumulación de Cu en dos compartimentos:</b> Se pueden diferenciar dos tipos de modelos, el primero (A) en el que la entrada de Cu se produce a través de las branquias (ecs. 1 y 2) y el segundo (B) que considera el consumo de coloides Cu-HA a través del resto de tejidos (ec. 3).</p> $\frac{\partial Cu_{gills}}{\partial t} = k_{01} [Cu'] + k_{21} \frac{w_{rest}}{w_{gills}} Cu_{rest} - (k_{10} + k_{12}) Cu_{gills} \quad (1)$ $\frac{\partial Cu_{rest}}{\partial t} = k_{12} \frac{w_{gills}}{w_{rest}} Cu_{gills} - k_{21} Cu_{rest} \quad (2)$ $\frac{\partial Cu_{rest}}{\partial t} = k_{12} \frac{w_{gills}}{w_{rest}} Cu_{gills} + k_{32} [CuHA] - k_{21} Cu_{rest} \quad (3)$ <p>Donde <math>Cu_{gills}</math> y <math>Cu_{rest}</math> son las concentraciones de Cu en las branquias y tejidos (mg kg<sub>dw</sub><sup>-1</sup>), <math>[Cu']</math> es la concentración en el agua (mgL<sup>-1</sup>) y <math>[CuHA]</math> es la concentración de coloides en el agua (mgL<sup>-1</sup>). <math>w_{gills}</math> y <math>w_{rest}</math> son las relaciones entre el peso de los tejidos y las concentraciones de metal.</p>



## RESULTADOS OBTENIDOS

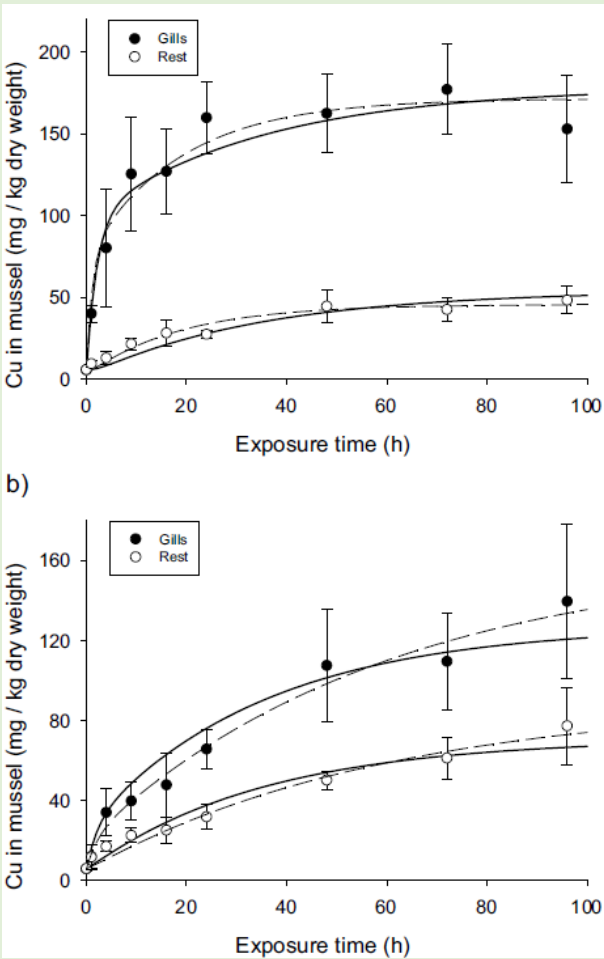
### Resultados

- Bioacumulación de Cu o CuHA en branquias(a) y resto de tejidos(b)



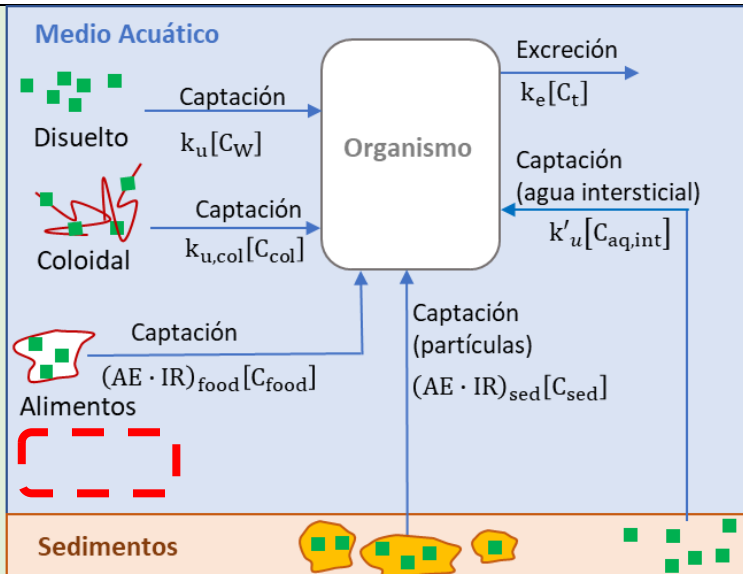
- Tasas de transferencia para modelo de dos compartimentos expuesto a Cu (A) o CuHA (B)

Transfer rates	Model A (Only Cu exposure)	Model B (Cu + HA exposure)	Model A + B (All data)
$k_{01}$ ( $L \cdot kg^{-1} \cdot h^{-1}$ )	$1939 \pm 213^{***}$	$958 \pm 680^{ns}$	$1486 \pm 120^{***}$
$k_{10}$ ( $h^{-1}$ )	$0.339 \pm 0.045^{***}$	$0.136 \pm 0.022^{***}$	$0.250 \pm 0.024^{***}$
$k_{12}$ ( $h^{-1}$ )	$0.424 \pm 0.098^{***}$	$0.274 \pm 0.556^{ns}$	$0.195 \pm 0.020^{***}$
$k_{21}$ ( $h^{-1}$ )	$0.132 \pm 0.034^{***}$	$0.055 \pm 0.081^{ns}$	$0.053 \pm 0.005^{***}$
$k_{32}$ ( $h^{-1}$ )	-	$55 \pm 19^{**}$	$76 \pm 5^{***}$
Total $R^2$ (df)	0.84 (136)	0.87 (133)	0.84 (273)
Inter-treatment $R^2$ (df)	0.97 (14)	0.98 (13)	0.96 (29)

	<p>- Bioacumulación en branquias y resto de tejidos expuestos a Cu(a) o CuHA(b)</p>  <p>Se puede observar que, durante las 24 primeras horas, la bioacumulación fue similar en ausencia o presencia de HA, pero en presencia siguió aumentando durante la exposición. Esto se debe a que, en ausencia de HA, las concentraciones de Cu alcanzan un equilibrio después de 24-48h de exposición y en presencia de HA la captación dietética continua.</p>
<b>Grado de ajuste del modelo</b>	-
<b>Predicciones del modelo</b>	-
<b>CONCLUSIONES</b>	
<b>Principales conclusiones globales del artículo</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- La absorción de Cu depende de la concentración en el agua durante el periodo de exposición.</li> <li>- Los coloides CuHA no son captados a través de las branquias, sino por el sistema digestivo para lo que se utiliza el modelo de dos compartimentos para diferenciar las rutas de absorción.</li> <li>- El sistema de eliminación de CuHA son las branquias, pese a que son captados por el sistema digestivo. Se mueven internamente.</li> <li>- El modelo propuesto demuestra que el metal en forma coloidal está disponible para su absorción a través del sistema digestivo.</li> </ul>

ASPECTOS GLOBALES																	
Referencia	(Lee et al., 2015)																
Título	Dietary ingestion of fine sediments and microalgae represent the dominant route of exposure and metal accumulation for Sydney rock oyster (Saccostrea glomerata): A biokinetic model for zinc																
Objetivo	Análisis del consumo, retención y pérdida de Zn por ostras que se alimentan por filtración																
Escala del estudio	Laboratorio																
¿Qué modelan/ estudian?	Zn																
CONDICIONES DE OPERACIÓN																	
Organismo	Ostras (Saccostrea glomerata)																
Agua	Milligandi, NSW, Australia																
Compartimento	Tejido blando																
Crema Solar / Compuestos añadidos	-																
Estimación de entrada de elementos desde la crema al medio	-																
Concentración inicial de los elementos modelados en la crema y/o en el agua y/o en la disolución preparada	<div>- Tres concentraciones iniciales de radioisótopo de Zn (5, 25 y 50µg<sup>L<sup>-1</sup></sup>)</div> <div>- Concentraciones de Zn en los sedimentos de distintos puntos del estuario de Sydney (mgKg<sup>-1</sup>):</div> <table><thead><tr><th>Embayment</th><th>TRM</th><th>AEM</th><th>ASM</th></tr></thead><tbody><tr><td>Chowder Bay</td><td>680</td><td>550 (81%)</td><td>230 (34%)</td></tr><tr><td>Mosman Bay</td><td>690</td><td>550 (80%)</td><td>220 (32%)</td></tr><tr><td>Iron Cove</td><td>1000</td><td>890 (89%)</td><td>290 (29%)</td></tr></tbody></table> <div>TRM – Metal total recuperable</div> <div>AEM – Metal extraíble con ácido diluido (1M HCl)</div> <div>ASM – Metal soluble en ácido (0.2% HNO<sub>3</sub>)</div> <div>Los valores entre paréntesis son los valores porcentuales respecto al TMR</div>	Embayment	TRM	AEM	ASM	Chowder Bay	680	550 (81%)	230 (34%)	Mosman Bay	690	550 (80%)	220 (32%)	Iron Cove	1000	890 (89%)	290 (29%)
Embayment	TRM	AEM	ASM														
Chowder Bay	680	550 (81%)	230 (34%)														
Mosman Bay	690	550 (80%)	220 (32%)														
Iron Cove	1000	890 (89%)	290 (29%)														
Luz UV	Ciclo 12h:12h (día/noche)																
Temperatura	21±1°C																
Tiempo de los experimentos	7 días (Aclimatación) 4 días (Exposición) 5 min, 2, 4, 6, 8, 26 h y dos veces al día (mañana y noche) u (Análisis) 21 días (Depuración) Análisis 5h tras comenzar el proceso de depuración y cada 24h																
Otras condiciones	- Ostras de 18-24 meses y 60-80mm - Depuración en agua salada no contaminada - Se les alimenta con 1%w de microalgas																
MODELADO MATEMATICO																	
Tipo de modelado y mecanismos que contempla: Reacción completa, reacciones de equilibrio, disolución, adsorción, adsorción reactiva....	<b>Modelo de bioacumulación:</b> para modelar la tasa de Zn de la solución se recurre al modelo de (Landrum et al., 1992) donde la concentración de Zn en las ostras se calcula con: $C_{ss} = \frac{(k_u \cdot C_w) + (AE_{sed} \cdot IR_{sed} \cdot C_{sed}) + (AE_{algae} \cdot IR_{algae} \cdot C_{algae})}{k_e}$ <div>Donde k<sub>u</sub> es la tasa de consumo de la disolución (Lg<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup>), C<sub>w,sed,algae</sub> la concentración de Zn en agua, sedimento y alga respectivamente, AE, la eficiencia de asimilación de metales de los alimentos (%), IR la tasa de ingesta(g g<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>) y k<sub>e</sub> la constante de la tasa de flujo (d<sup>-1</sup>).</div>																

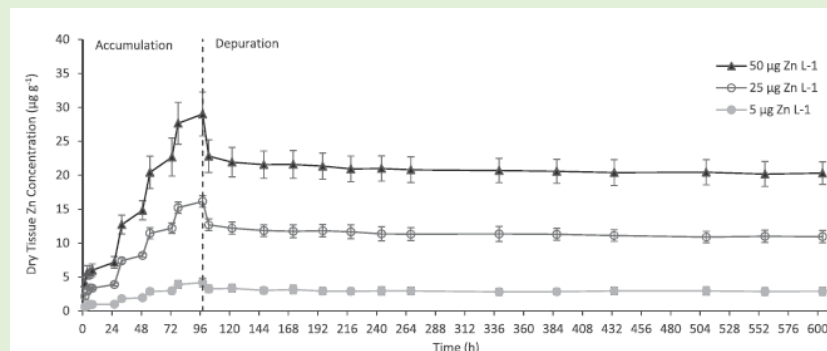
Esquema de los procesos propuestos por el modelo



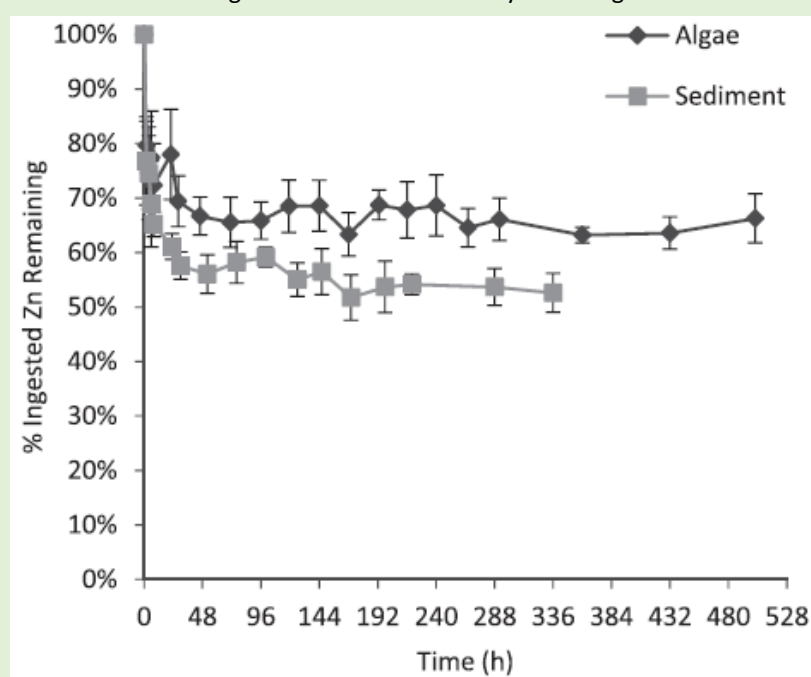
## RESULTADOS OBTENIDOS

### Resultados

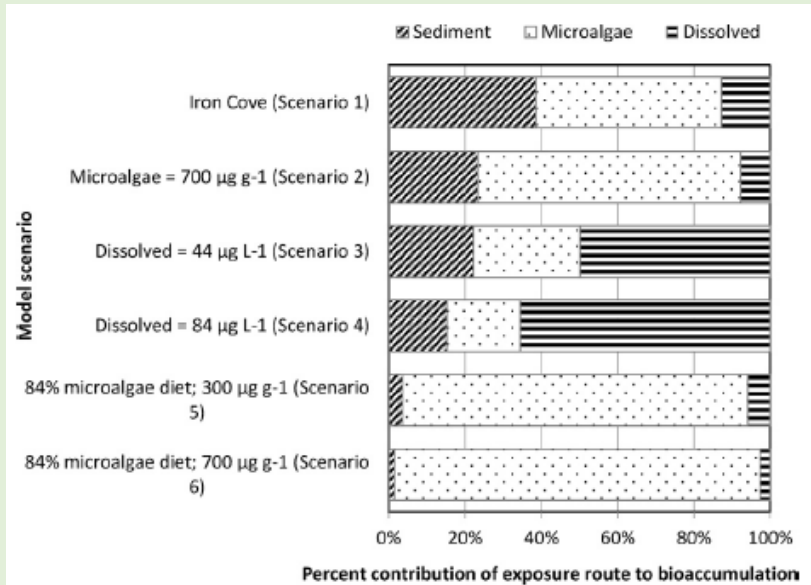
- Consumo y depuración de Zn por *S. glomerata* expuesta a distintas concentraciones de Zn:



- Retención del Zn ingerido en los sedimentos y en las algas

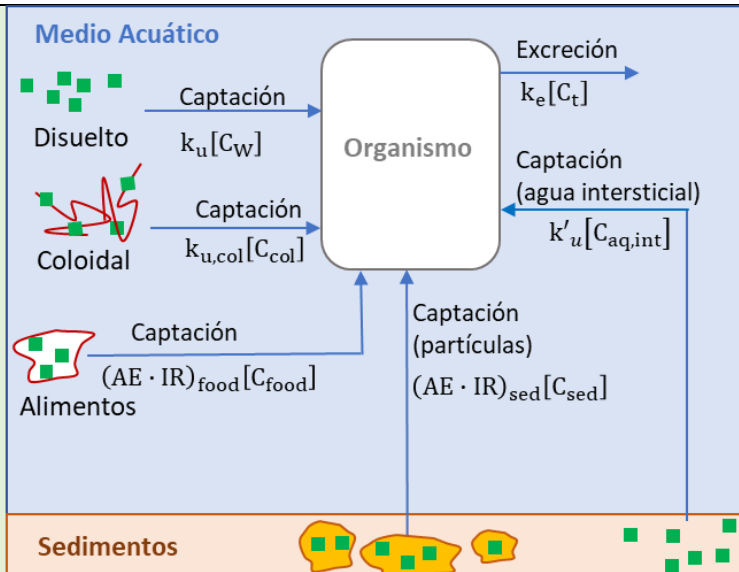




	<p>- Resultados del modelo biocinético para la bioacumulación de Zn</p> <div></div> <p>- Parámetros de bioacumulación de Zn disuelto y en dieta por <i>S. glomerata</i> por peso seco de tejido:</p> <table><tr><th>Scenario</th><th><math>k_a</math> L g<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup></th><th><math>C_w^*</math> µg L<sup>-1</sup></th><th><math>K_{ow}</math> % d<sup>-1</sup></th><th><math>IR_{sed}</math> g g<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup></th><th><math>AE_{sed}</math> %</th><th><math>C_{sed}^b</math> µg g<sup>-1</sup></th><th><math>K_{e-sed}</math> % d<sup>-1</sup></th><th><math>IR_{algae}</math> g g<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup></th><th><math>AE_{algae}</math> %</th><th><math>C_{algae}</math> µg g<sup>-1</sup></th><th><math>K_{e-algae}</math> % d<sup>-1</sup></th><th><math>C_{ss}</math> µg g<sup>-1</sup> dw</th></tr><tr><td>1</td><td>0.16</td><td>6</td><td>0.3%</td><td>0.03</td><td>50%</td><td>290</td><td>0.5%</td><td>0.008</td><td>67%</td><td>300</td><td>0.1%</td><td>2400</td></tr><tr><td>2</td><td>0.16</td><td>6</td><td>0.3%</td><td>0.03</td><td>50%</td><td>290</td><td>0.5%</td><td>0.008</td><td>67%</td><td>700</td><td>0.1%</td><td>4000</td></tr><tr><td>3</td><td>0.16</td><td>44</td><td>0.3%</td><td>0.03</td><td>50%</td><td>290</td><td>0.5%</td><td>0.008</td><td>67%</td><td>300</td><td>0.1%</td><td>4200</td></tr><tr><td>4</td><td>0.16</td><td>84</td><td>0.3%</td><td>0.03</td><td>50%</td><td>290</td><td>0.5%</td><td>0.008</td><td>67%</td><td>300</td><td>0.1%</td><td>6200</td></tr><tr><td>5</td><td>0.16</td><td>6</td><td>0.3%</td><td>0.006</td><td>50%</td><td>290</td><td>0.5%</td><td>0.03</td><td>67%</td><td>300</td><td>0.1%</td><td>5300</td></tr><tr><td>6</td><td>0.16</td><td>6</td><td>0.3%</td><td>0.006</td><td>50%</td><td>290</td><td>0.5%</td><td>0.03</td><td>67%</td><td>700</td><td>0.1%</td><td>12000</td></tr></table>	Scenario	$k_a$ L g <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup>	$C_w^*$ µg L <sup>-1</sup>	$K_{ow}$ % d <sup>-1</sup>	$IR_{sed}$ g g <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup>	$AE_{sed}$ %	$C_{sed}^b$ µg g <sup>-1</sup>	$K_{e-sed}$ % d <sup>-1</sup>	$IR_{algae}$ g g <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup>	$AE_{algae}$ %	$C_{algae}$ µg g <sup>-1</sup>	$K_{e-algae}$ % d <sup>-1</sup>	$C_{ss}$ µg g <sup>-1</sup> dw	1	0.16	6	0.3%	0.03	50%	290	0.5%	0.008	67%	300	0.1%	2400	2	0.16	6	0.3%	0.03	50%	290	0.5%	0.008	67%	700	0.1%	4000	3	0.16	44	0.3%	0.03	50%	290	0.5%	0.008	67%	300	0.1%	4200	4	0.16	84	0.3%	0.03	50%	290	0.5%	0.008	67%	300	0.1%	6200	5	0.16	6	0.3%	0.006	50%	290	0.5%	0.03	67%	300	0.1%	5300	6	0.16	6	0.3%	0.006	50%	290	0.5%	0.03	67%	700	0.1%	12000
Scenario	$k_a$ L g <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup>	$C_w^*$ µg L <sup>-1</sup>	$K_{ow}$ % d <sup>-1</sup>	$IR_{sed}$ g g <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup>	$AE_{sed}$ %	$C_{sed}^b$ µg g <sup>-1</sup>	$K_{e-sed}$ % d <sup>-1</sup>	$IR_{algae}$ g g <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup>	$AE_{algae}$ %	$C_{algae}$ µg g <sup>-1</sup>	$K_{e-algae}$ % d <sup>-1</sup>	$C_{ss}$ µg g <sup>-1</sup> dw																																																																																
1	0.16	6	0.3%	0.03	50%	290	0.5%	0.008	67%	300	0.1%	2400																																																																																
2	0.16	6	0.3%	0.03	50%	290	0.5%	0.008	67%	700	0.1%	4000																																																																																
3	0.16	44	0.3%	0.03	50%	290	0.5%	0.008	67%	300	0.1%	4200																																																																																
4	0.16	84	0.3%	0.03	50%	290	0.5%	0.008	67%	300	0.1%	6200																																																																																
5	0.16	6	0.3%	0.006	50%	290	0.5%	0.03	67%	300	0.1%	5300																																																																																
6	0.16	6	0.3%	0.006	50%	290	0.5%	0.03	67%	700	0.1%	12000																																																																																
Grado de ajuste del modelo	-																																																																																											
Predicciones del modelo	-																																																																																											
CONCLUSIONES																																																																																												
Principales conclusiones globales del artículo	<p>- El Zn se acumula tanto de fuentes disueltas o partículas siendo esta última la que más contribuye.</p> <p>- Se destaca la importancia de la calidad de los alimentos que influyen en la eficiencia de la asimilación de Zn en el intestino y su posterior salida de los tejidos.</p> <p>- Las algas son la principal fuente de Zn a través de la vía dietética, aunque en caso de que la cantidad de sedimentos en la columna de agua fuese elevada, pasaría a un primer plano como fuente principal de Zn.</p> <p>- Según las condiciones ambientales, la vía de absorción principal puede variar intercambiando posiciones en el tiempo.</p>																																																																																											

ASPECTOS GLOBALES	
Referencia	(Chen et al., 2011)
Título	Combining bioaccumulation and coping mechanism to enhance long-term site-specific risk assessment for zinc susceptibility of bivalves
Objetivo	Evaluación de riesgo de la susceptibilidad de los bivalvos al Zn
Escala del estudio	Laboratorio
¿Qué modelan/ estudian?	Zn
CONDICIONES DE OPERACIÓN	
Organismo	- Mejillón verde ( <i>Perna viridis</i> ) - Almeja dura ( <i>Ruditapes philippinarum</i> )
Compartimentos	MAP (Metabolically Active Pool) y MDP (Metabolically Detoxified Pool)
Agua	Agua de mar (Taiwan)
Crema Solar / Compuestos añadidos	Zn
Estimación de entrada de elementos desde la crema al medio	-
Concentración inicial de los elementos modelados en la crema y/o en el agua y/o en la disolución preparada	-
Luz UV	- Condiciones ambientales
Temperatura	- Condiciones ambientales
Tiempo de los experimentos	-
Otras condiciones	-
MODELADO MATEMATICO	
Tipo de modelado y mecanismos que contempla: Reacción completa, reacciones de equilibrio, disolución, adsorción, adsorción reactiva....	<p>Son tres los pasos para modelar la susceptibilidad de los bivalvos al Zn en el agua:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>(1) Internalización a los bivalvos del Zn en el agua</li> <li>(2) Distribución subcelular dentro de los bivalvos</li> <li>(3) Efectos peligrosos del Zn acumulado en MAP (Metabolically Active Pool)</li> </ol> <p><b>Modelo de bioacumulación:</b> Se trata de un modelo de primer orden para un solo compartimento</p> $\frac{dC_b(t)}{dt} = k_u \cdot C_w - k_e \cdot C_b(t)$ <p>Donde <math>C_w</math> es la concentración de Zn disuelto en el agua (<math>\mu\text{g mL}^{-1}</math>), <math>t</math> el tiempo de exposición, <math>k_u</math> la constante de velocidad de consumo de Zn y <math>k_e</math> la constante de velocidad de eliminación de Zn.</p> <p><b>Factor de bioconcentración (BCF):</b> <math>BCF = \frac{C_b(\infty)}{C_w} = k_u/k_e</math></p> <p><b>Compartimentalización del Zn en los bivalvos:</b> La bioconcentración de Zn en los bivalvos se divide en dos piscinas subcelulares, MAP y MDP (Metabolically Detoxified Pool).</p> <p><b>Modelado de probabilidad de susceptibilidad:</b> Para modelar la probabilidad de susceptibilidad se recurre al DAM (Damage Assesment Model) propuesto por Lee et., 2002 para calcular el daño acumulativo como <math>D(\infty) = k_a \cdot BCF \cdot C_w \cdot k_r^{-1}</math> y el peligro acumulativo <math>H(\infty) = k_k/k_a \cdot D(\infty)</math>.</p>

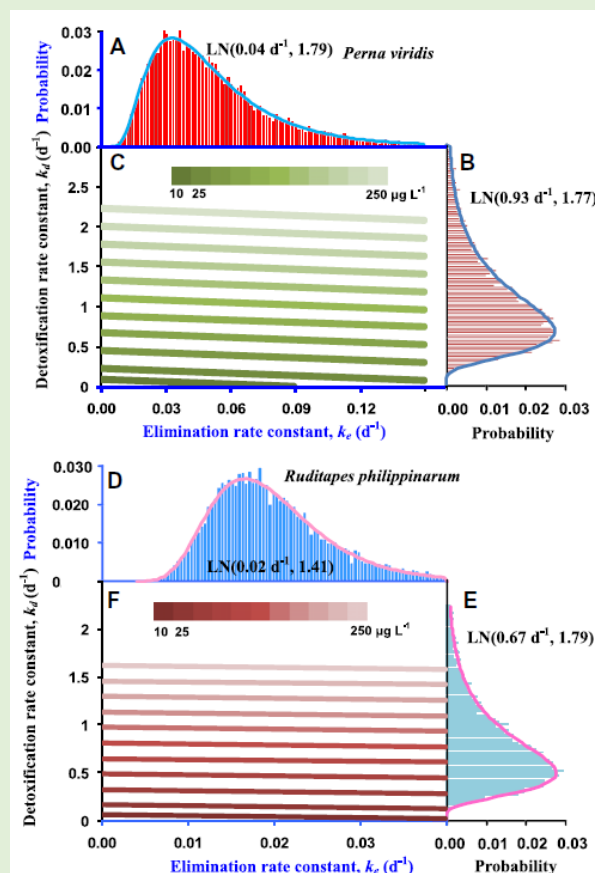
# Esquema de los procesos propuestos por el modelo



## RESULTADOS OBTENIDOS

### Resultados

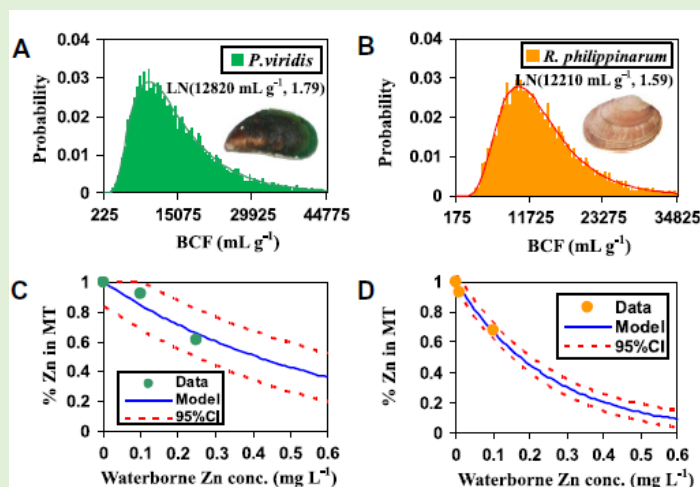
- Distribución de probabilidad logarítmica de  $k_e$  con variaciones de Zn(0-250 $\mu\text{g L}^{-1}$ ) para *P. viridis* (A) y *R. philippinarum* (D). Distribución de probabilidad logarítmica de  $k_d$  con variaciones de Zn(0-250 $\mu\text{g L}^{-1}$ ) para *P. viridis* (B) y *R. philippinarum* (E). La distribución conjunta que muestra la relación entre  $k_e$  y  $k_d$  para *P. viridis* (C) y *R. philippinarum* (F).



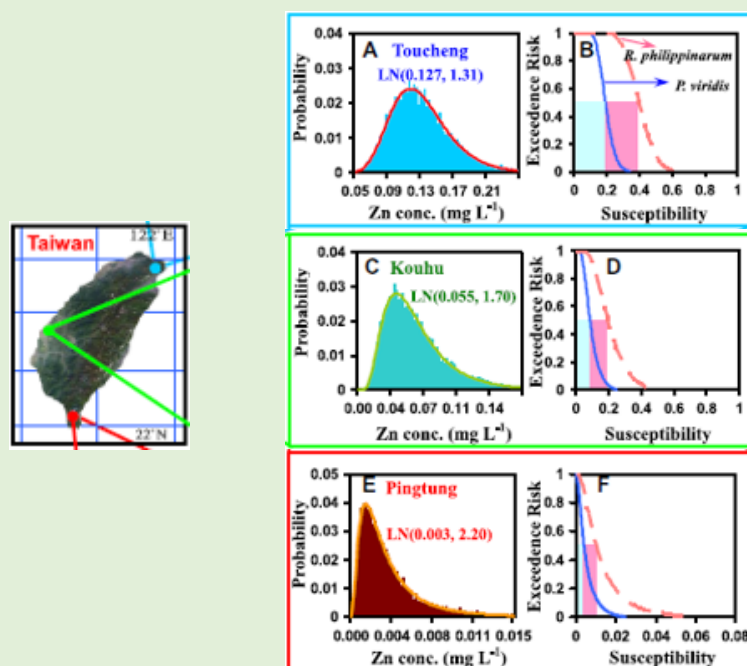
- Parámetros de entrada

	<i>P. viridis</i>	<i>R. philippinarum</i>
Input parameter		
$k_u$ ( $\text{mL g}^{-1} \text{ d}^{-1}$ )	637 <sup>a</sup>	234 <sup>a</sup>
$k_e$ ( $\text{d}^{-1}$ )	0.050	0.019
$C_{MAP,C}$ ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	71.33	36
Parameter estimates		
$k_k$ ( $\text{g mg}^{-1} \text{ d}^{-1}$ )	0.025	0.13
$k_r$ ( $\text{d}^{-1}$ )	0.19	0.40

- Distribución de probabilidad del BCF expuesto al Zn (A,B) y ajustes porcentuales óptimos de Zn en masa para bivalvos expuestos al Zn en el agua



- Distribución de probabilidad específica de la concentración de Zn en distintas granjas ubicadas en Toucheng(A), Kouhu(C) y Anping(E) en Taiwan. Evaluaciones del riesgo de susceptibilidad en las distintas granjas(B,D,F).



**Grado de ajuste del modelo**

*P. viridis*:  $r^2=0.91$   
*R. philippinarum*:  $r^2=0.98$

**Predicciones del modelo**

-

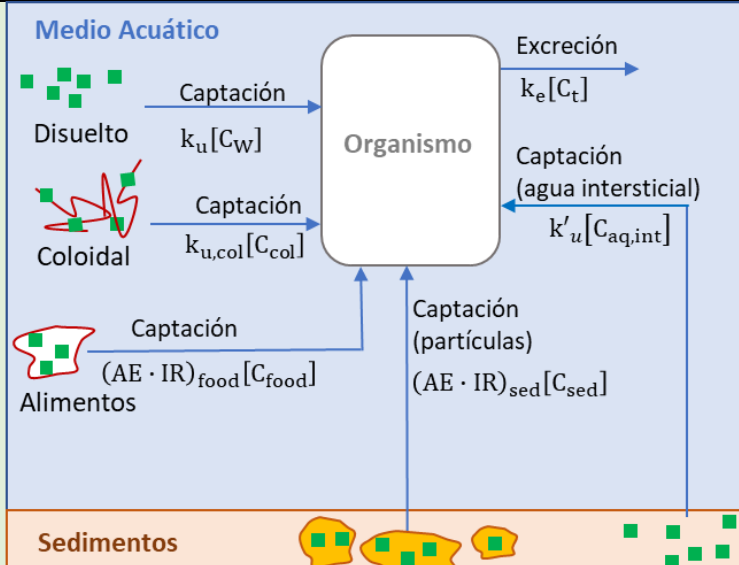
## CONCLUSIONES

**Principales conclusiones globales del artículo**

- La potencia tóxica y la velocidad de recuperación de Zn son mayores en *R. philippinarum* que en *P. viridis*.
- Se muestra que las diferencias espaciales de susceptibilidad se deben principalmente a los cambios en la concentración de Zn en condiciones de campo.
- *R. philippinarum* es más susceptible al Zn que *P. viridis* en iguales condiciones de exposición.
- Los resultados sugieren que el Zn no representa un riesgo significativo de susceptibilidad para estas especies.

ASPECTOS GLOBALES	
Referencia	(Pan & Wang, 2008)
Título	Allometry of cadmium and zinc concentrations and bioaccumulation in the scallop <i>Chlamys nobilis</i>
Objetivo	Efecto de la bioacumulación de Zn en el tamaño de las vieiras
Escala del estudio	Laboratorio
¿Qué modelan/estudian?	Cd, Zn y Cr
CONDICIONES DE OPERACIÓN	
Organismo	Vieira ( <i>Chlamys nobilis</i> )
Agua	Dapeng Bay (Hong Kong)
Compartimentos	Tejidos blandos (1 compartimento)
Crema Solar / Compuestos añadidos	Cd y Zn
Estimación de entrada de elementos desde la crema al medio	-
Concentración inicial de los elementos modelados en la crema y/o en el agua y/o en la disolución preparada	Cd: 0.5, 2, 10, 50 y 100 µg L <sup>-1</sup> Zn: 2, 10, 50, 100 y 200 µg L <sup>-1</sup>
Luz UV	14h: 10h (Día/noche)
Temperatura	Temperatura ambiente
Tiempo de los experimentos	7 días (Aclimatación) 2 horas o 7 días (Exposición) 21 días (Depuración)
Otras condiciones	- Agua de mar filtrada (0,22 µm) - Renovación de agua - Tamaños similares (20-30mm y 0,1-0,2g) - Tras la disección se diferencian los tejidos en glándulas digestivas, branquias, músculos aductores y resto de tejidos blandos
MODELADO MATEMATICO	
Tipo de modelado y mecanismos que contempla: Reacción completa, reacciones de equilibrio, disolución, adsorción, adsorción reactiva....	<p>- <b>Tasa de asimilación (AE):</b> donde <math>(M/^{51}\text{Cr})_{\text{feces}}</math> es la relación de radioactividad de Cd o Zn en la heces durante las 24h de depuración y <math>(M/^{51}\text{Cr})_{\text{food}}</math> es la relación de radioactividad de Cd o Zn en las partículas de comida.</p> $AE = \left[ 1 - \frac{(M/^{51}\text{Cr})_{\text{feces}}}{(M/^{51}\text{Cr})_{\text{food}}} \right] \times 100$ <p>- <b>Modelo de bioacumulación:</b> Se representa por la siguiente ecuación biocinética (Wang et al, 1996); donde C es la concentración de metales en las vieiras</p> $\frac{dC}{dt} = k_u \times C_w + AE \times IR \times C_f - (k_e + g) \times C$ <p>en un tiempo t, <math>k_u</math> es la tasa de consumo de la fase disuelta (L g<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>), <math>C_w</math> es la concentración de metales en el agua (µg g<sup>-1</sup>), AE es la tasa de asimilación, IR es la tasa de ingesta (g g<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>), <math>C_f</math> la concentración de metales en el alimento, <math>k_e</math> las tasa de depuración (d<sup>-1</sup>) y g es la tasa de crecimiento (d<sup>-1</sup>). La concentración en estado estacionario <math>C_{ss}</math> se representa mediante la siguiente ecuación; donde <math>k_{ew}</math> es la tasa de flujo que sigue a la captación de la fase disuelta y <math>k_{ef}</math> es la tasa de salida que sigue a la absorción dietética.</p> $C_{ss} = \frac{k_u \times C_w + AE \times IR \times C_f}{k_{ew} + g + k_{ef} + g}$

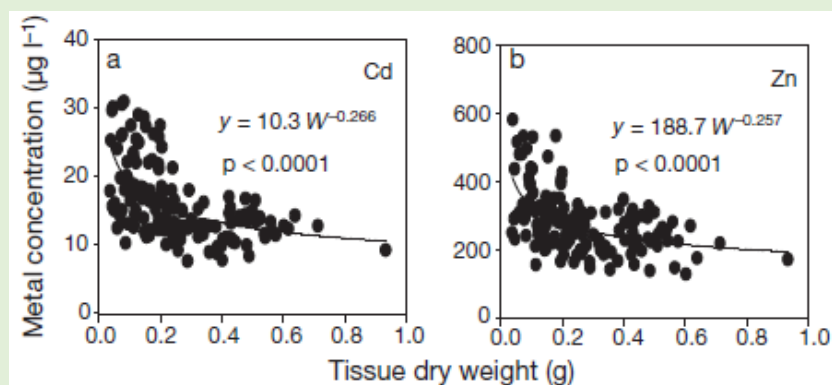
Esquema de los procesos propuestos por el modelo



## RESULTADOS OBTENIDOS

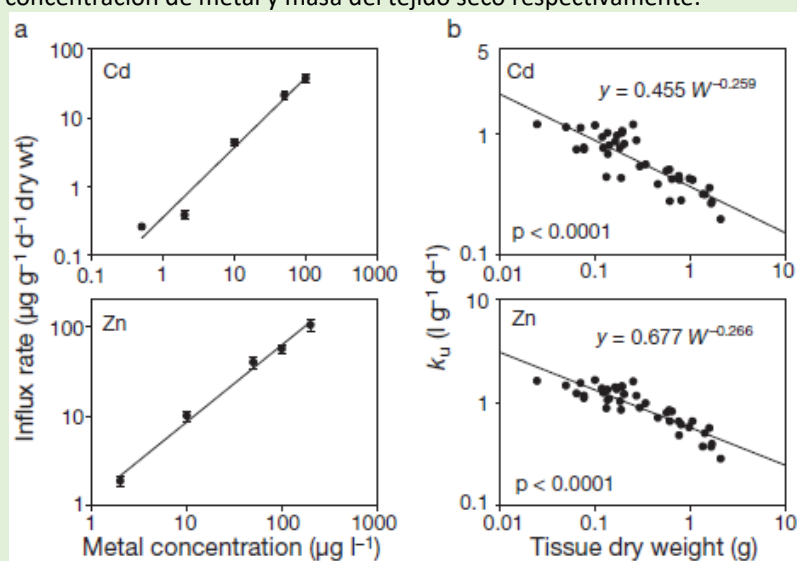
### Resultados

- Concentraciones de Cd(a) y Zn(b) en función de las masas de los tejidos

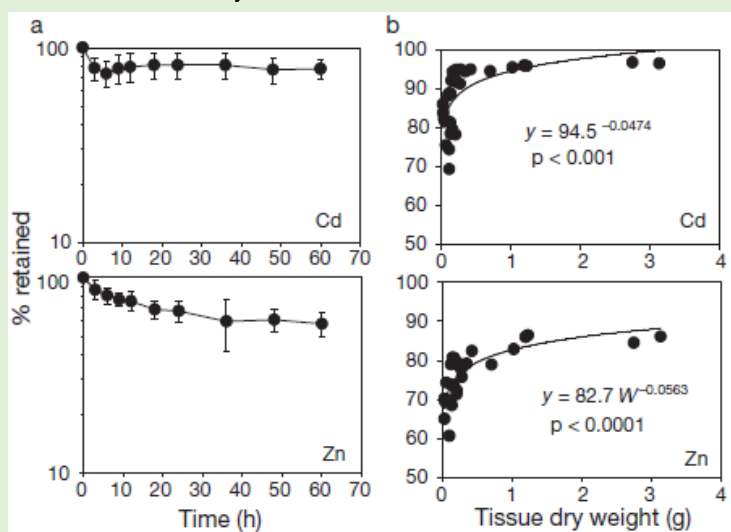


Cada punto representa la concentración de un sujeto. Se describe una función potencia.

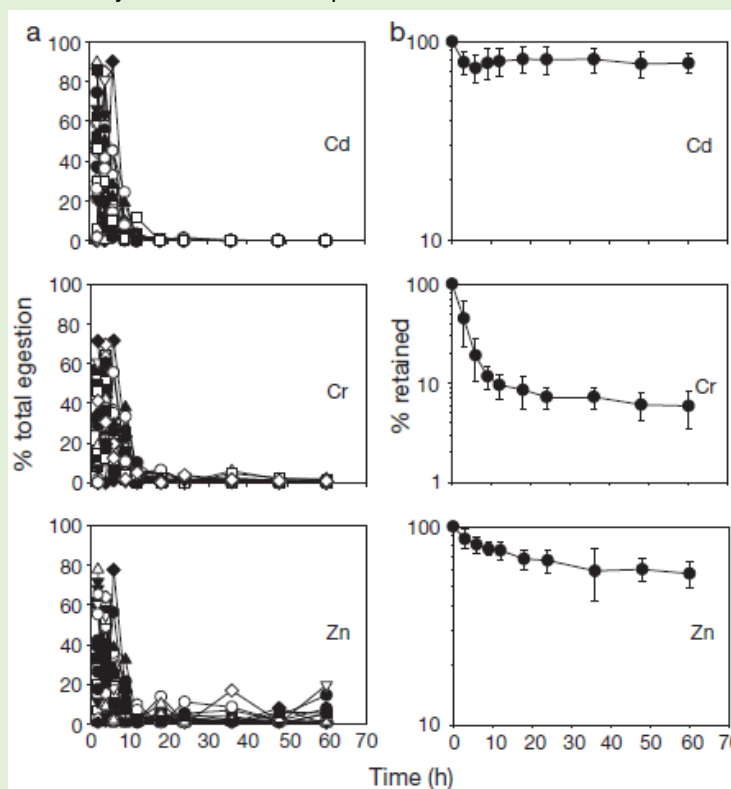
- Tasas de afluencia (a) y de consumo(b) de Cd y Zn en función de la concentración de metal y masa del tejido seco respectivamente:



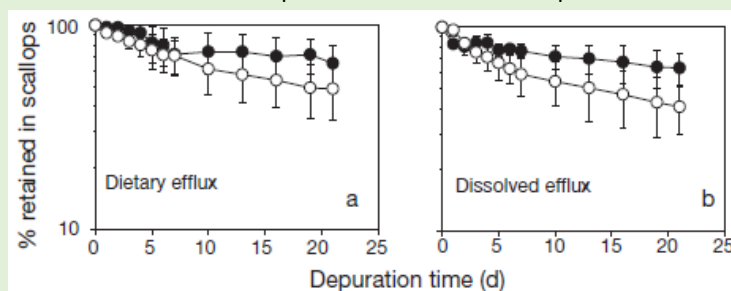
- a) Depuración de Cd y Zn en el tiempo y b) Eficiencias de asimilación en relación con la masa de tejido seco:



- a) Tasas de ingesta de Cd, Cr y Zn durante la depuración y b) Retención de metal en los sujetos tras 60h de depuración



- Metal retenido durante la depuración tras 7 días de exposición



	<div>- Análisis compartimental del proceso de depuración y tasas de depuración</div> <table><thead><tr><th>Source of metal</th><th>Metal</th><th>Depuration compartment (d)</th><th>Percentage in compartment</th><th><math>k_e</math> (d<sup>-1</sup>)</th></tr></thead><tbody><tr><td rowspan="4">Dissolved phase</td><td rowspan="2">Cd</td><td>0–7</td><td>23.5 ± 6.4</td><td>0.026 ± 0.007</td></tr><tr><td>10–21</td><td>76.5 ± 6.4</td><td>0.005 ± 0.003</td></tr><tr><td rowspan="2">Zn</td><td>0–7</td><td>41.2 ± 12.9</td><td>0.056 ± 0.021</td></tr><tr><td>10–21</td><td>58.8 ± 12.9</td><td>0.012 ± 0.006</td></tr><tr><td rowspan="4">Dietary phase</td><td rowspan="2">Cd</td><td>0–7</td><td>28.0 ± 15.7</td><td>0.036 ± 0.027</td></tr><tr><td>10–21</td><td>72.0 ± 15.7</td><td>0.009 ± 0.001</td></tr><tr><td rowspan="2">Zn</td><td>0–7</td><td>25.8 ± 9.6</td><td>0.054 ± 0.013</td></tr><tr><td>10–21</td><td>74.2 ± 9.6</td><td>0.023 ± 0.014</td></tr></tbody></table>	Source of metal	Metal	Depuration compartment (d)	Percentage in compartment	$k_e$ (d <sup>-1</sup> )	Dissolved phase	Cd	0–7	23.5 ± 6.4	0.026 ± 0.007	10–21	76.5 ± 6.4	0.005 ± 0.003	Zn	0–7	41.2 ± 12.9	0.056 ± 0.021	10–21	58.8 ± 12.9	0.012 ± 0.006	Dietary phase	Cd	0–7	28.0 ± 15.7	0.036 ± 0.027	10–21	72.0 ± 15.7	0.009 ± 0.001	Zn	0–7	25.8 ± 9.6	0.054 ± 0.013	10–21	74.2 ± 9.6	0.023 ± 0.014
Source of metal	Metal	Depuration compartment (d)	Percentage in compartment	$k_e$ (d <sup>-1</sup> )																																
Dissolved phase	Cd	0–7	23.5 ± 6.4	0.026 ± 0.007																																
		10–21	76.5 ± 6.4	0.005 ± 0.003																																
	Zn	0–7	41.2 ± 12.9	0.056 ± 0.021																																
		10–21	58.8 ± 12.9	0.012 ± 0.006																																
Dietary phase	Cd	0–7	28.0 ± 15.7	0.036 ± 0.027																																
		10–21	72.0 ± 15.7	0.009 ± 0.001																																
	Zn	0–7	25.8 ± 9.6	0.054 ± 0.013																																
		10–21	74.2 ± 9.6	0.023 ± 0.014																																
Grado de ajuste del modelo	<div>- Parámetros del modelo biocinético</div> <table><thead><tr><th></th><th>Cd</th><th>Zn</th></tr></thead><tbody><tr><td>Assimilation efficiency</td><td>0.945 <math>W^{-0.0474}</math></td><td>0.827 <math>W^{-0.0563}</math></td></tr><tr><td>Dissolved uptake constant (l g<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>)</td><td>0.455 <math>W^{-0.259}</math></td><td>0.677 <math>W^{-0.266}</math></td></tr><tr><td>Ingestion rate (g g<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>)</td><td>0.416 <math>W^{-0.399}</math></td><td>0.416 <math>W^{-0.399}</math></td></tr><tr><td><math>k_{ef}</math> (d<sup>-1</sup>)</td><td>0.009</td><td>0.023</td></tr><tr><td><math>k_{ew}</math> (d<sup>-1</sup>)</td><td>0.005</td><td>0.012</td></tr><tr><td>Growth rate (d<sup>-1</sup>)</td><td>0.019</td><td>0.019</td></tr><tr><td>Total dissolved metal concentration (µg l<sup>-1</sup>), mean ± SD</td><td>0.063 ± 0.018</td><td>0.57 ± 0.22</td></tr><tr><td><math>Kd</math> (l kg<sup>-1</sup>)</td><td>10 000</td><td>50 000</td></tr></tbody></table>		Cd	Zn	Assimilation efficiency	0.945 $W^{-0.0474}$	0.827 $W^{-0.0563}$	Dissolved uptake constant (l g <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> )	0.455 $W^{-0.259}$	0.677 $W^{-0.266}$	Ingestion rate (g g <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> )	0.416 $W^{-0.399}$	0.416 $W^{-0.399}$	$k_{ef}$ (d <sup>-1</sup> )	0.009	0.023	$k_{ew}$ (d <sup>-1</sup> )	0.005	0.012	Growth rate (d <sup>-1</sup> )	0.019	0.019	Total dissolved metal concentration (µg l <sup>-1</sup> ), mean ± SD	0.063 ± 0.018	0.57 ± 0.22	$Kd$ (l kg <sup>-1</sup> )	10 000	50 000								
	Cd	Zn																																		
Assimilation efficiency	0.945 $W^{-0.0474}$	0.827 $W^{-0.0563}$																																		
Dissolved uptake constant (l g <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> )	0.455 $W^{-0.259}$	0.677 $W^{-0.266}$																																		
Ingestion rate (g g <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> )	0.416 $W^{-0.399}$	0.416 $W^{-0.399}$																																		
$k_{ef}$ (d <sup>-1</sup> )	0.009	0.023																																		
$k_{ew}$ (d <sup>-1</sup> )	0.005	0.012																																		
Growth rate (d <sup>-1</sup> )	0.019	0.019																																		
Total dissolved metal concentration (µg l <sup>-1</sup> ), mean ± SD	0.063 ± 0.018	0.57 ± 0.22																																		
$Kd$ (l kg <sup>-1</sup> )	10 000	50 000																																		
Predicciones del modelo	<div>- a) Predicción del porcentaje consumido de la fase disuelta y b) Comparativa entre las predicciones (•) y las medidas(o) de las concentraciones en las vieiras.</div> <div><div><div><div><div>a</div><div></div><div>Cd</div></div><div><div></div><div>Zn</div></div></div><div><div><div>b</div><div></div><div>Cd</div></div><div><div></div><div>Zn</div></div></div></div></div>																																			
CONCLUSIONES																																				
Principales conclusiones globales del artículo	<div>- La tasa de consumo está significativamente afectada por el tamaño de los sujetos.</div> <div>- Las tasas de consumo en este tipo de bivalvos son mayores que para las almejas (<i>Macoma balthica</i> y <i>Ruditapes philippinarum</i>), tanto para el Cd (0,032Lg<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup> y 0,032Lg<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup> respectivamente) como para el Zn (0,032Lg<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup> y 0,091Lg<sup>-1</sup>d<sup>-1</sup> respectivamente).</div> <div>- La bioacumulación a través de la dieta es dominante por lo que una reducción de la ingesta acarrearía una reducción de la bioacumulación.</div>																																			



ASPECTOS GLOBALES	
Referencia	(Yap et al., 2003)
Título	Accumulation, depuration and distribution of cadmium and zinc in the green-lipped mussel <i>Perna viridis</i> (Linnaeus) under laboratory conditions
Objetivo	Estudio de la acumulación y depuración de Cd y Zn en los tejidos
Escala del estudio	Laboratorio
¿Qué modelan/estudian?	Cd y Zn
CONDICIONES DE OPERACIÓN	
Organismo	Mejillón ( <i>P. viridis</i> )
Agua	Kuala Linggi (Malaysia)
Compartimentos	Tejidos blandos (Branquias, vísceras, gónadas, pie, músculo...)
Crema Solar / Compuestos añadidos	Cd: 1,25mgL <sup>-1</sup> (Nominal), 1,21 mgL <sup>-1</sup> (Medida) Zn: 2,00mgL <sup>-1</sup> (Nominal), 1,95 mgL <sup>-1</sup> (Medida)
Estimación de entrada de elementos desde la crema al medio	-
Concentración inicial de los elementos modelados en la crema y/o en el agua y/o en la disolución preparada	.-
Luz UV	-
Temperatura	26-29°C (Temperatura ambiente)
Tiempo de los experimentos	21 Noviembre 2000 (Recogida de mejillones) 3 días (Aclimatación) 4 días (Exposición) 4 días (Depuración) Muestras recogidas los días 2, 4, 6 y 8
Otras condiciones	- Tamaños similares (7-9cm) - Durante la depuración se renueva el agua diariamente - pH 7,55-7,72 y salinidad 18-20‰
MODELADO MATEMATICO	
Tipo de modelado y mecanismos que contempla: Reacción completa, reacciones de equilibrio, disolución, adsorción, adsorción reactiva....	<p>- <b>Factores de bioconcentración (BCF1 y BCF2):</b> El BCF1 se calcula en relación a la concentración del metal en el agua de mar de acuerdo a (<i>Taylor, 1983</i>), mientras que el BCF2 se calcula al final de la depuración.</p> $BCF-1 = \frac{C_e - C_i}{C_s} \quad BCF-2 = \frac{\text{Metal level end of metal depuration}}{\text{Metal pre-exposure of metal}}$ <p>- Tasas de acumulación y depuración de metal:</p> $\frac{Metal_{exp} - Metal_{control}}{Días de exp.} \quad \frac{Metal_{fin exp} - Metal_{fin dep}}{Días de dep.}$
Esquema de los procesos propuestos por el modelo	<p>El diagrama ilustra el modelo de bioconcentración y depuración. Un organismo central interactúa con el Medio Acuático y los Sedimentos. En el Medio Acuático, los metales pueden estar disueltos o coloidales, y el organismo los capta a través de tasas <math>k_u[C_w]</math> y <math>k_{u,col}[C_{col}]</math>. También capta metales a través de la alimentación, representada por <math>(AE \cdot IR)_{food}[C_{food}]</math>. En los Sedimentos, el organismo capta metales a través de partículas, representado por <math>(AE \cdot IR)_{sed}[C_{sed}]</math>. El organismo también excreta metales de vuelta al Medio Acuático a una tasa <math>k_e[C_t]</math> y capta metales desde el agua intersticial de los sedimentos a una tasa <math>k'_u[C_{aq,int}]</math>.</p>

## RESULTADOS OBTENIDOS

### Resultados

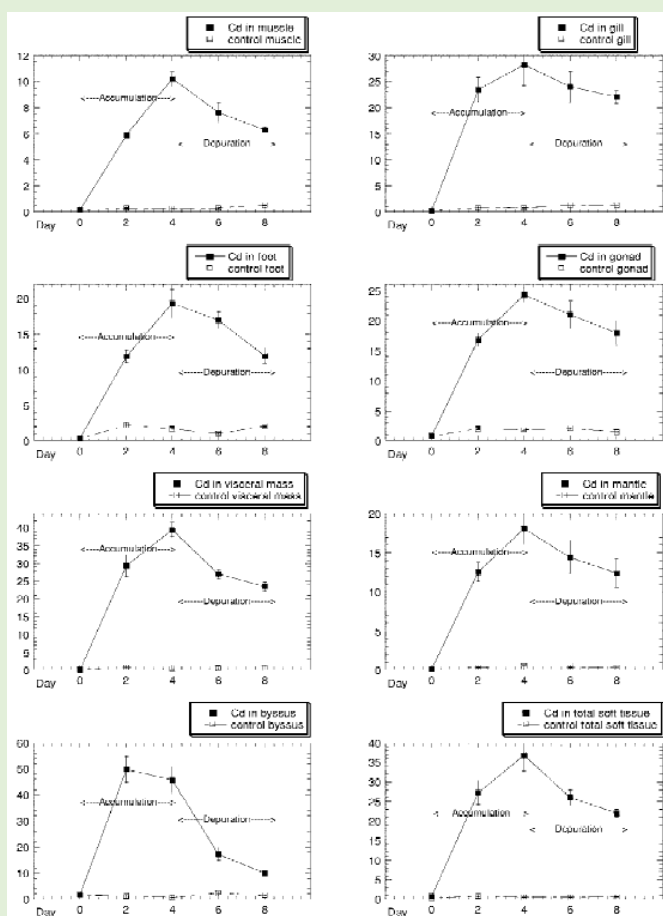
- Factores de bioconcentración y tasas de acumulación y depuración del Cd Zn en distintos tejidos del mejillón

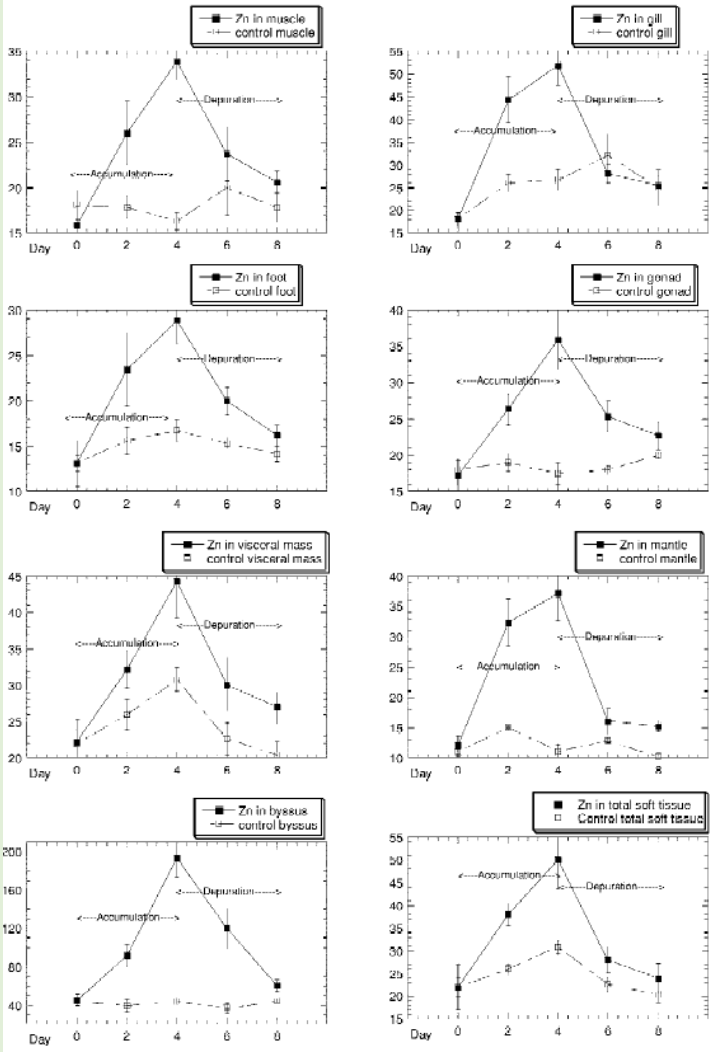
Tissue	BCF-1	BCF-2	Rate of Cd accumulation		Rate of Cd depuration	
			Day 2	Day 4	Day 6	Day 8
Byssus	35.7	4.04	23.6	10.8	14.2	8.72
Gill	22.8	26.2	11.3	6.90	2.22	1.60
Visceral mass	32.0	31.8	14.3	9.70	6.26	3.99
Mantle	14.5	24.3	6.02	4.40	1.83	1.43
Gonad	19.5	25.7	7.98	5.86	1.67	1.58
Foot	15.5	19.1	5.63	4.68	1.18	1.84
Muscle	8.20	21.8	2.81	2.48	1.28	0.98
Total soft tissues	29.8	27.5	13.2	9.00	5.40	3.70

Tissue	BCF-1	BCF-2	Rate of Zn accumulation		Rate of Zn depuration	
			Day 2	Day 4	Day 6	Day 8
Byssus	76.9	1.37	24.0	37.5	36.8	33.4
Gill	13.4	1.03	8.79	6.28	11.9	6.59
Visceral mass	9.39	1.04	3.10	4.58	7.10	4.33
Mantle	12.5	1.19	9.79	6.08	10.5	5.47
Gonad	9.42	1.30	4.45	4.59	5.26	3.30
Foot	6.21	1.03	3.36	3.03	4.40	3.16
Muscle	9.02	1.26	4.86	4.40	5.08	3.33
Total soft tissues	14.4	1.09	8.00	7.00	11.0	6.50

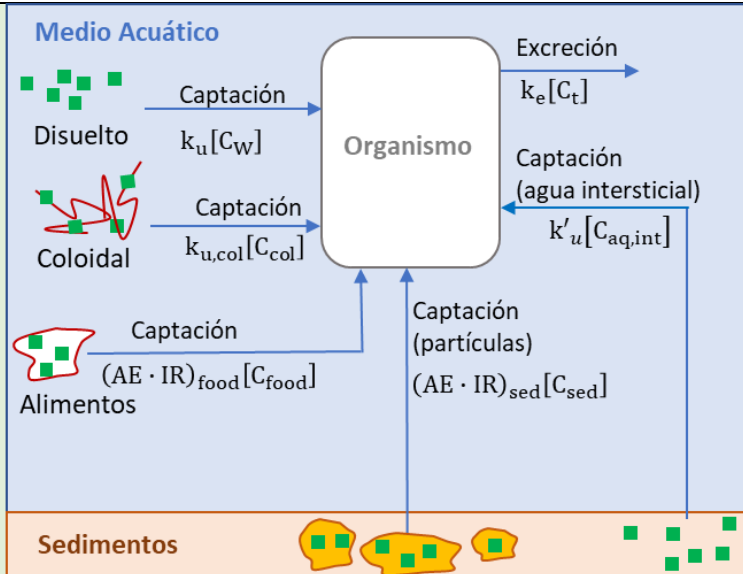
- Patrones de bioacumulación y depuración de Cd y Zn en diferentes tejidos



	 <p><b>Zn in muscle</b></p> <p><b>Zn in gill</b></p> <p><b>Zn in foot</b></p> <p><b>Zn in gonad</b></p> <p><b>Zn in visceral mass</b></p> <p><b>Zn in mantle</b></p> <p><b>Zn in byssus</b></p> <p><b>Zn in total soft tissue</b></p>
<b>Grado de ajuste del modelo</b>	-
<b>Predicciones del modelo</b>	-
<b>CONCLUSIONES</b>	
<b>Principales conclusiones globales del artículo</b>	<p>- El proceso de depuración del Cd es más lento que el del Zn debido a la creación de complejos metálicos con los residuos de la cisteína en los lisosomas, lo que reduce la toxicidad al evitar que interfiera con el metabolismo celular.</p>

ASPECTOS GLOBALES	
Referencia	(Griscom et al., 2002)
Título	Kinetic modeling of Ag, Cd and Co bioaccumulation in the clam <i>Macoma balthica</i> : quantifying dietary and dissolved sources
Objetivo	Estudio de la bioacumulación de distintas fuentes
Escala del estudio	Laboratorio
¿Qué modelan/estudian?	Ag, Cd y Co
CONDICIONES DE OPERACIÓN	
Organismo	Almeja ( <i>Macoma balthica</i> )
Agua	San Francisco Bay (California)
Compartimentos	Tejidos blandos (1 compartimento)
Crema Solar / Compuestos añadidos	Ag, Cd y Co
Estimación de entrada de elementos desde la crema al medio	-
Concentración inicial de los elementos modelados en la crema y/o en el agua y/o en la disolución preparada	Concentraciones medidas en los tejidos; Ag: 0,2-10µg <sup>L</sup> <sup>-1</sup> Cd: 0,5-50µg <sup>L</sup> <sup>-1</sup> Co: 0,5-50µg <sup>L</sup> <sup>-1</sup>
Luz UV	-
Temperatura	12°C
Tiempo de los experimentos	Junio 1999 (Recogida de muestras) 10 días (Aclimatación) 4 o 7 días (Depuración)
Otras condiciones	- Renovación del agua cada día - Filtrado del agua (2µm) - Tamaño de sujetos similares (7-30mm) - Los compuestos añadidos llegaron al organismo de los sujetos a través del alimento ( <i>Thalassiosira Pseudonana</i> ) que fue incubado en presencia de estos metales.
MODELADO MATEMATICO	
Tipo de modelado y mecanismos que contempla: Reacción completa, reacciones de equilibrio, disolución, adsorción, adsorción reactiva....	<p>- <b>Modelo biocinético:</b> Asumiendo que el metal se obtiene del material ingerido y del agua, la ecuación que representa la bioacumulación en estado estacionario será;</p> <p>a) Alimentados por filtración</p> $C_{ss(FF)} = \frac{[C_{(SPM)} \times IR \times AE_{(SPM)}] + [C_{w(sw)} \times k_{u(sw)}]}{k_e}$ <p>b) Alimentados por depósitos superficiales</p> $C_{ss(SDF)} = \frac{[C_{(sed)} \times IR \times AE_{(sed)}] + [C_{w(opw)} \times k_{u(opw)}]}{k_e}$

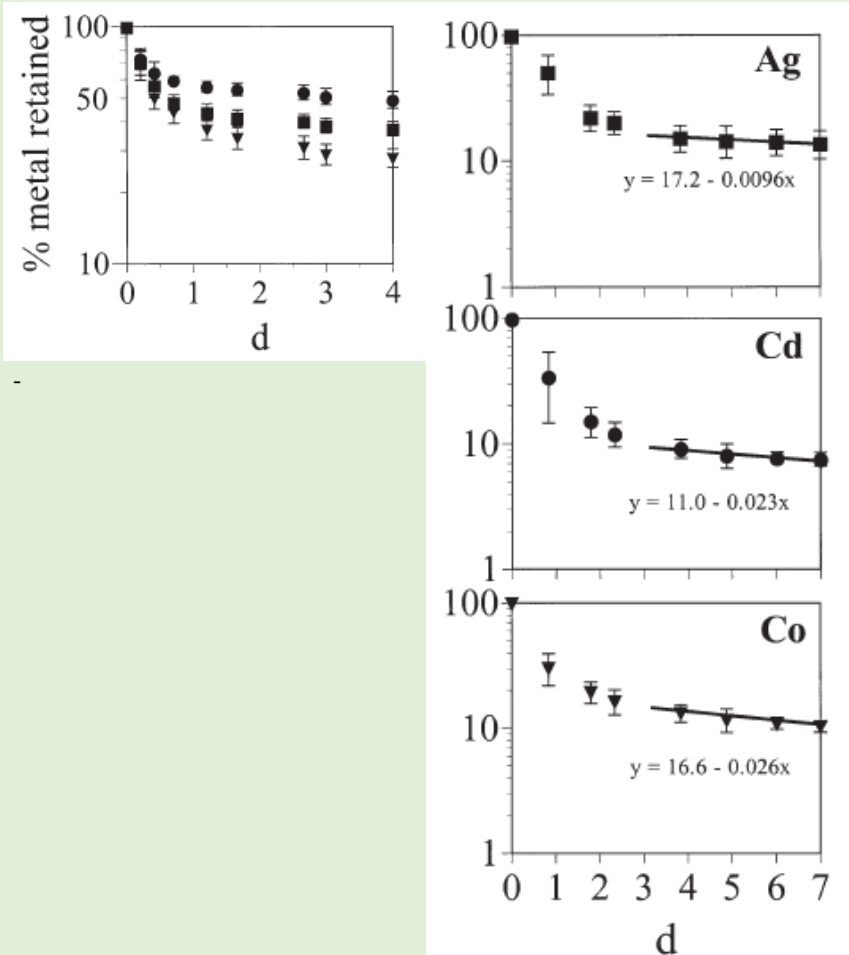
Esquema de los procesos propuestos por el modelo

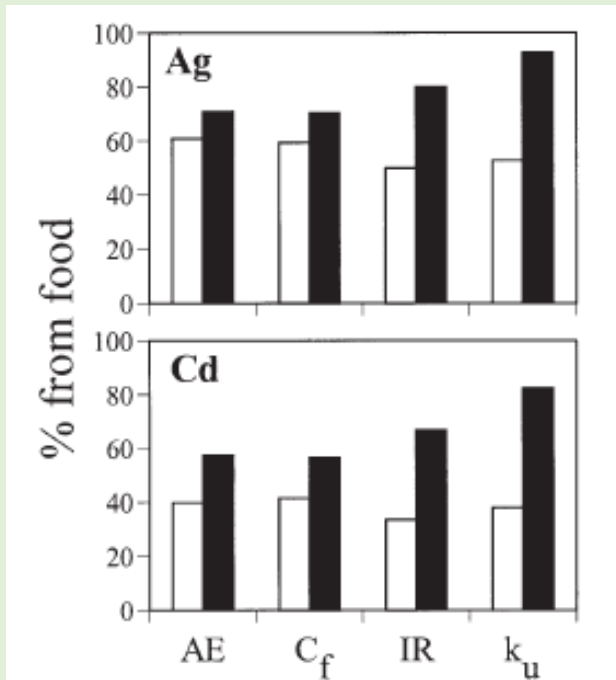


## RESULTADOS OBTENIDOS

### Resultados

- Porcentajes de Ag(■), Cd(●) y Co(▼) retenidos por las almejas tras 4 y 7 días de depuración:



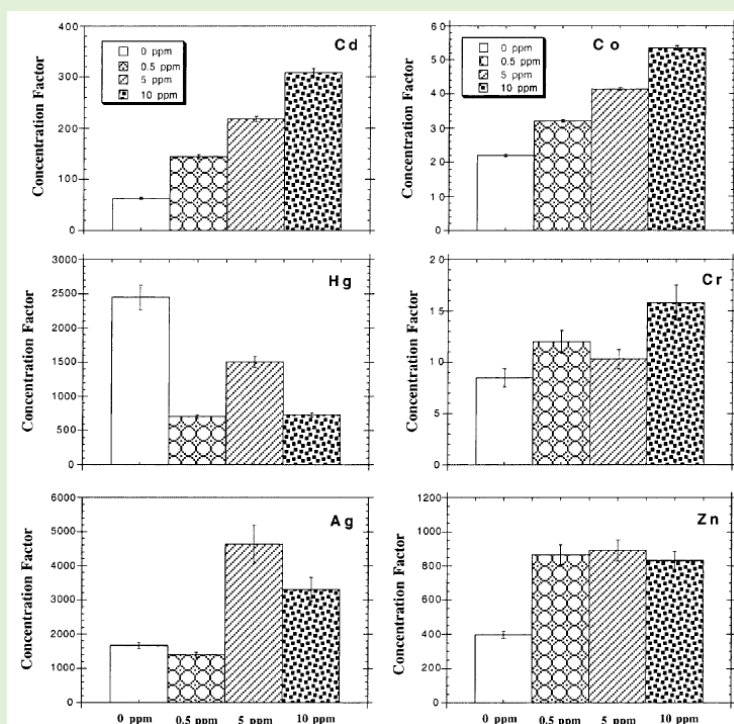
	<p>- Análisis de sensibilidad evaluando la fracción de Ag y Cd acumulada en el alimento relativa a las fuentes de agua en los depósitos. Las barras representan el rango inferior (blancas) y el rango superior (negras) de los parámetros utilizados en el modelado.</p> <div></div>																																																														
Grado de ajuste del modelo	<p>- Parámetros utilizados para modelar las concentraciones de metal</p> <table><tr><th rowspan="2">Parameter</th><th colspan="2">Ag</th><th colspan="2">Cd</th><th colspan="2">Co</th></tr><tr><th>Filter-feeding</th><th>Deposit-feeding</th><th>Filter-feeding</th><th>Deposit-feeding</th><th>Filter-feeding</th><th>Deposit-feeding</th></tr><tr><td>AE</td><td>36-42</td><td>12-22</td><td>47-55</td><td>6.4-13</td><td>27-33</td><td>8-20</td></tr><tr><td>IR</td><td>0.5</td><td>0.5</td><td>0.5</td><td>0.5</td><td>0.5</td><td>0.5</td></tr><tr><td>C<sub>i</sub></td><td>0.73-1.75</td><td>0.38-0.66</td><td>0.125-0.255</td><td>0.035-0.065</td><td>0</td><td>0</td></tr><tr><td>k<sub>u</sub> SW</td><td>0.278-0.43</td><td>-</td><td>0.028-0.038</td><td>-</td><td>0.03-0.04</td><td>-</td></tr><tr><td>k<sub>u</sub> OPW</td><td>-</td><td>0.076-0.622</td><td>-</td><td>0.008-0.035</td><td>-</td><td>0.005-0.017</td></tr><tr><td>C<sub>w</sub></td><td>2.6-9.6</td><td>16-120</td><td>45-168</td><td>6-220</td><td>12-60</td><td>20-3500</td></tr><tr><td>k<sub>e</sub></td><td>0.0092-0.01</td><td>0.0092-0.01</td><td>0.018-0.028</td><td>0.018-0.028</td><td>0.022-0.03</td><td>0.022-0.03</td></tr></table>	Parameter	Ag		Cd		Co		Filter-feeding	Deposit-feeding	Filter-feeding	Deposit-feeding	Filter-feeding	Deposit-feeding	AE	36-42	12-22	47-55	6.4-13	27-33	8-20	IR	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	C <sub>i</sub>	0.73-1.75	0.38-0.66	0.125-0.255	0.035-0.065	0	0	k <sub>u</sub> SW	0.278-0.43	-	0.028-0.038	-	0.03-0.04	-	k <sub>u</sub> OPW	-	0.076-0.622	-	0.008-0.035	-	0.005-0.017	C <sub>w</sub>	2.6-9.6	16-120	45-168	6-220	12-60	20-3500	k <sub>e</sub>	0.0092-0.01	0.0092-0.01	0.018-0.028	0.018-0.028	0.022-0.03	0.022-0.03
Parameter	Ag		Cd		Co																																																										
	Filter-feeding	Deposit-feeding	Filter-feeding	Deposit-feeding	Filter-feeding	Deposit-feeding																																																									
AE	36-42	12-22	47-55	6.4-13	27-33	8-20																																																									
IR	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5																																																									
C <sub>i</sub>	0.73-1.75	0.38-0.66	0.125-0.255	0.035-0.065	0	0																																																									
k <sub>u</sub> SW	0.278-0.43	-	0.028-0.038	-	0.03-0.04	-																																																									
k <sub>u</sub> OPW	-	0.076-0.622	-	0.008-0.035	-	0.005-0.017																																																									
C <sub>w</sub>	2.6-9.6	16-120	45-168	6-220	12-60	20-3500																																																									
k <sub>e</sub>	0.0092-0.01	0.0092-0.01	0.018-0.028	0.018-0.028	0.022-0.03	0.022-0.03																																																									
Predicciones del modelo	-																																																														
CONCLUSIONES																																																															
Principales conclusiones globales del artículo	<p>- En las almejas alimentadas por depósitos dos tercios del Ag y la mitad del Cd se acumulan a partir de alimentos con rangos entre 49-93% para Ag y 33-82% para Cd, mientras que las que se alimentan por filtración, más del 98% de Ag y el 90% de Cd se acumulan del alimento.</p> <p>- Los rangos de concentraciones de metales en almejas que se alimentan de depósitos se encuentran cerca de los valores medidos en las almejas recolectadas en el campo.</p> <p>- El modelo cinético trata al organismo como un solo compartimentos ya que las distribuciones de metales en los diferentes tejidos son muy complejas y están sujetos a una retroalimentación.</p> <p>- Describe los procesos clave que gobiernan la acumulación de metales o contaminantes orgánicos en individuos completos utilizando observaciones independientes del campo.</p>																																																														

ASPECTOS GLOBALES	
Referencia	(Guo et al., 2001)
Título	Effect of Dissolved Organic Matter on the Uptake of Trace Metals by American Oysters
Objetivo	Efectos del DOC (Dissolved Organic Carbon) en la bioacumulación de metales por las ostras
Escala del estudio	Laboratorio
¿Qué modelan/estudian?	Cd, Co, Hg, Cr, Ag, Zn
CONDICIONES DE OPERACIÓN	
Organismo	Ostra America (Cassostrea virginica)
Agua	Gavelston Bay (Texas, EEUU)
Compartimentos	Tejidos blandos
Crema Solar / Compuestos añadidos	Cd, Co, Hg, Cr, Ag, Zn
Estimación de entrada de elementos desde la crema al medio	-
Concentración inicial de los elementos modelados en la crema y/o en el agua y/o en la disolución preparada	Concentración de DOC: 1,7-5,6 (ppm)
Luz UV	-
Temperatura	Temperatura ambiente
Tiempo de los experimentos	2 días (Aclimatación) 2, 4, 6 y 8 h (Exposición)
Otras condiciones	Tamaño 20-25gr
MODELADO MATEMATICO	
Tipo de modelado y mecanismos que contempla: Reacción completa, reacciones de equilibrio, disolución, adsorción, adsorción reactiva....	<p>Factor de concentración basado en peso (seco):</p> $DCF (mL g^{-1}) = A_{ST}/A_w$ <p>Donde <math>A_{ST}</math> es la radiactividad de los metales en los tejidos blandos y <math>A_w</math> en el agua.</p>
Esquema de los procesos propuestos por el modelo	<p><b>Medio Acuático</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li><b>Disuelto:</b> Captación <math>k_u[C_w]</math></li> <li><b>Coloidal:</b> Captación <math>k_{u,col}[C_{col}]</math></li> <li><b>Alimentos:</b> Captación <math>(AE \cdot IR)_{food}[C_{food}]</math></li> <li><b>Sedimentos:</b> Captación (partículas) <math>(AE \cdot IR)_{sed}[C_{sed}]</math></li> </ul> <p><b>Organismo</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li><b>Excreción:</b> <math>k_e[C_t]</math></li> <li><b>Captación (agua intersticial):</b> <math>k'_u[C_{aq,int}]</math></li> </ul>

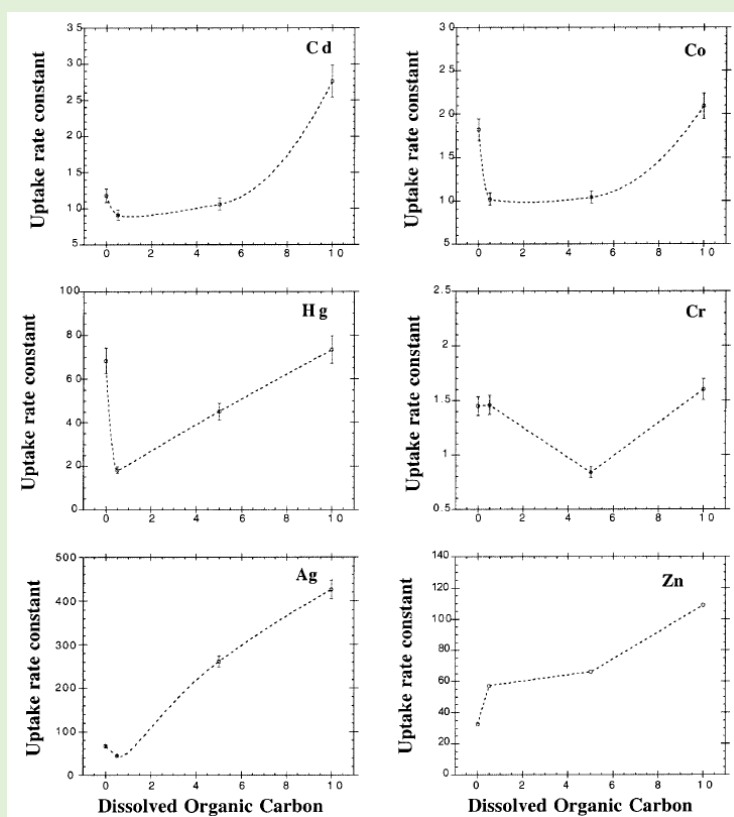
## RESULTADOS OBTENIDOS

### Resultados

- DCF para distintos metales de los tejidos a diferentes concentraciones de DOC en ppm



- Variación de las constantes de las tasas de consumo de metales

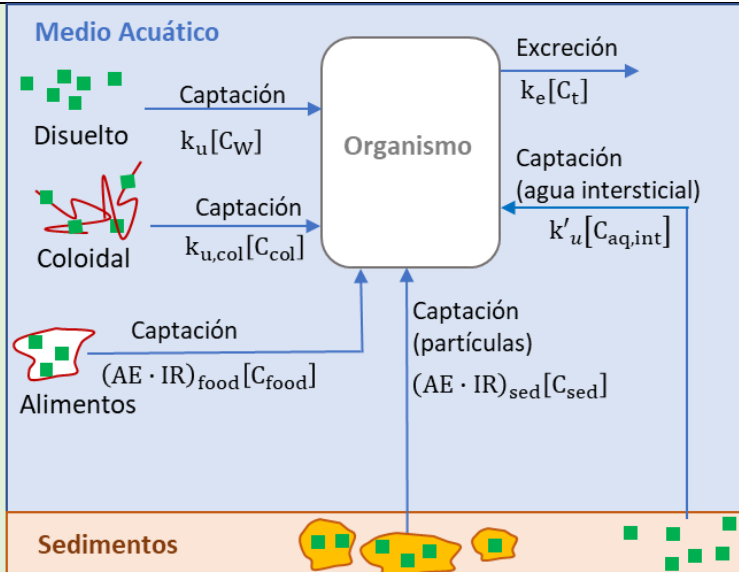




	<p>- Distribución de metales en concha y tejidos blandos tras 8 h de exposición</p> <div><p>The figure consists of six bar charts arranged in a 3x2 grid, labeled Cd, Co, Hg, Cr, Ag, and Zn. Each chart plots 'Percentage' (0 to 100) on the y-axis against DOC concentrations (0 ppm, 0.5 ppm, 5 ppm, 10 ppm) on the x-axis. A legend indicates that hatched bars represent 'Shell' and solid bars represent 'Tissue'. For all metals except Hg, the percentage in the shell decreases and the percentage in the tissue increases as DOC concentration increases. For Hg, the opposite trend is observed: the percentage in the shell increases while the percentage in the tissue decreases with increasing DOC.</p></div>																																														
Grado de ajuste del modelo	<p>- Constantes de las tasas de consumo a diferentes concentraciones de DOC</p> <table><tr><th rowspan="2">metal</th><th colspan="4">uptake rate constant (mL g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>)</th><th rowspan="2">mussels<sup>a</sup> (mL g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>)</th></tr><tr><th>DOC (0 ppm)</th><th>DOC (0.5 ppm)</th><th>DOC (5 ppm)</th><th>DOC (10 ppm)</th></tr><tr><td>Cd(II)</td><td>11.7 ± 0.6</td><td>9.13 ± 0.46</td><td>10.7 ± 0.53</td><td>27.6 ± 1.4</td><td>15.2</td></tr><tr><td>Co(II)</td><td>18.1 ± 0.9</td><td>10.2 ± 0.5</td><td>10.4 ± 0.52</td><td>20.9 ± 1.01</td><td>5.2</td></tr><tr><td>Hg(II)</td><td>68.2 ± 3.4</td><td>18.2 ± 0.9</td><td>45.2 ± 2.3</td><td>73.3 ± 3.7</td><td>N/A</td></tr><tr><td>Cr(VI)</td><td>1.44 ± 0.07</td><td>1.46 ± 0.07</td><td>0.84 ± 0.04</td><td>1.60 ± 0.08</td><td>4.2</td></tr><tr><td>Ag(I)</td><td>67.1 ± 3.4</td><td>45.0 ± 2.2</td><td>261 ± 13</td><td>426 ± 22</td><td>74.8</td></tr><tr><td>Zn(II)</td><td>32.6 ± 0.2</td><td>57.3 ± 2.9</td><td>66.0 ± 3.3</td><td>109 ± 6</td><td>43.5</td></tr></table>	metal	uptake rate constant (mL g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )				mussels <sup>a</sup> (mL g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	DOC (0 ppm)	DOC (0.5 ppm)	DOC (5 ppm)	DOC (10 ppm)	Cd(II)	11.7 ± 0.6	9.13 ± 0.46	10.7 ± 0.53	27.6 ± 1.4	15.2	Co(II)	18.1 ± 0.9	10.2 ± 0.5	10.4 ± 0.52	20.9 ± 1.01	5.2	Hg(II)	68.2 ± 3.4	18.2 ± 0.9	45.2 ± 2.3	73.3 ± 3.7	N/A	Cr(VI)	1.44 ± 0.07	1.46 ± 0.07	0.84 ± 0.04	1.60 ± 0.08	4.2	Ag(I)	67.1 ± 3.4	45.0 ± 2.2	261 ± 13	426 ± 22	74.8	Zn(II)	32.6 ± 0.2	57.3 ± 2.9	66.0 ± 3.3	109 ± 6	43.5
metal	uptake rate constant (mL g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )				mussels <sup>a</sup> (mL g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )																																										
	DOC (0 ppm)	DOC (0.5 ppm)	DOC (5 ppm)	DOC (10 ppm)																																											
Cd(II)	11.7 ± 0.6	9.13 ± 0.46	10.7 ± 0.53	27.6 ± 1.4	15.2																																										
Co(II)	18.1 ± 0.9	10.2 ± 0.5	10.4 ± 0.52	20.9 ± 1.01	5.2																																										
Hg(II)	68.2 ± 3.4	18.2 ± 0.9	45.2 ± 2.3	73.3 ± 3.7	N/A																																										
Cr(VI)	1.44 ± 0.07	1.46 ± 0.07	0.84 ± 0.04	1.60 ± 0.08	4.2																																										
Ag(I)	67.1 ± 3.4	45.0 ± 2.2	261 ± 13	426 ± 22	74.8																																										
Zn(II)	32.6 ± 0.2	57.3 ± 2.9	66.0 ± 3.3	109 ± 6	43.5																																										
Predicciones del modelo	-																																														
CONCLUSIONES																																															
Principales conclusiones globales del artículo	<p>- Los valores de DFC aumentan generalmente en presencia de DOC en todos los metales a excepción del Hg que actúa de manera inversa. La presencia de DOC genera un mayor consumo de metales por parte de las ostras.</p> <p>- La absorción de metales en las conchas disminuyen a medida que las concentraciones de DOC aumentan lo que provoca que haya una mayor cantidad de metales disueltos que puedan ser absorbidos por los tejidos blandos.</p> <p>- De todos los metales, Hg y Ag tuvieron los mayores porcentajes en tejidos blandos seguidos del Cd, Zn, Cr y Co. Esta tendencia se cumple del mismo modo para los valores de DCF excepto para el Cr cuyo factor era menor pese a tener un porcentaje en tejido blando comparable al resto.</p>																																														

ASPECTOS GLOBALES	
Referencia	(Reinfelder et al., 1997)
Título	Assimilation efficiencies and turnover rates of trace elements in marine bivalves: a comparison of oysters, clams and mussels
Objetivo	Estudio de las eficiencias de asimilación de los elementos trazadores en diferentes tipos de organismos
Escala del estudio	Laboratorio
¿Qué modelan/estudian?	Ag, Am, Cd, Co, Se, Zn
CONDICIONES DE OPERACIÓN	
Organismo	Ostra ( <i>Crassostrea virginica</i> ) Mejillón ( <i>Mytilus edulis</i> ) Almeja ( <i>Macoma balthica</i> y <i>Mercenaria mercenaria</i> )
Agua	Agua de mar
Compartimentos	1 compartimento (Tejidos blandos)
Crema Solar / Compuestos añadidos	Alimento radiotrazado
Estimación de entrada de elementos desde la crema al medio	-
Concentración inicial de los elementos modelados en la crema y/o en el agua y/o en la disolución preparada	-
Luz UV	-
Temperatura	18°C
Tiempo de los experimentos	5 días (Aclimatación) 40-60 min (Exposición) 14 días (Depuración)
Otras condiciones	<i>Crassostrea virginica</i> (4-5 cm, Long Island, NY) <i>Mytilus edulis</i> (3-3,5 cm, Long Island, NY) <i>Macoma balthica</i> (1,5 cm, Bahía de San Francisco, CA) <i>Mercenaria mercenaria</i> (4,5-5 cm, Long Island, NY)
MODELADO MATEMATICO	
Tipo de modelado y mecanismos que contempla: Reacción completa, reacciones de equilibrio, disolución, adsorción, adsorción reactiva....	<p><b>Modelo de bioacumulación:</b> La bioacumulación en función de varios compartimentos puede describirse mediante la siguiente ecuación. (Landrum et al., 1992)</p> $dC/dt = \alpha_w \times FR \times C_w + \sum_{i=1}^n (AE \times IR \times C_i) - (k_e + g) \times C \quad (1)$ <p>Donde C es la concentración del elemento estudiado, t es el tiempo de exposición, <math>\alpha_w</math> es la eficiencia de absorción de la fase disuelta, FR la tasa de filtrado del mejillón, <math>C_w</math> la concentración de elemento disuelto, AE es la eficiencia de asimilación, IR la tasa de ingesta, <math>C_i</math> la concentración de elemento disuelto ingerido y g la tasa de crecimiento.</p> <p>En caso de condiciones de estado estacionario, la ec.1 se transforma en:</p> $C_{ss} = \frac{\alpha_w \times FR \times C_w + \sum_{i=1}^n (AE \times IR \times C_i)}{k_e + g}$

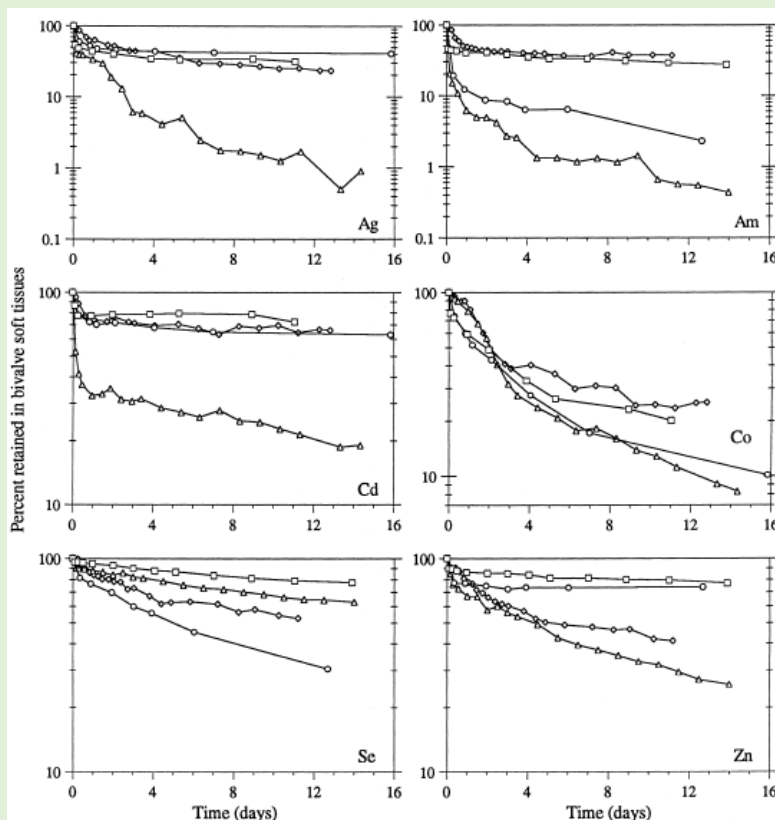
**Esquema de los procesos propuestos por el modelo**



**RESULTADOS OBTENIDOS**

**Resultados**

- Retención de Ag, Am, Cd, Co, Se y Zn en tejidos blandos de bivalvos alimentados con cultivos radiotrazados.

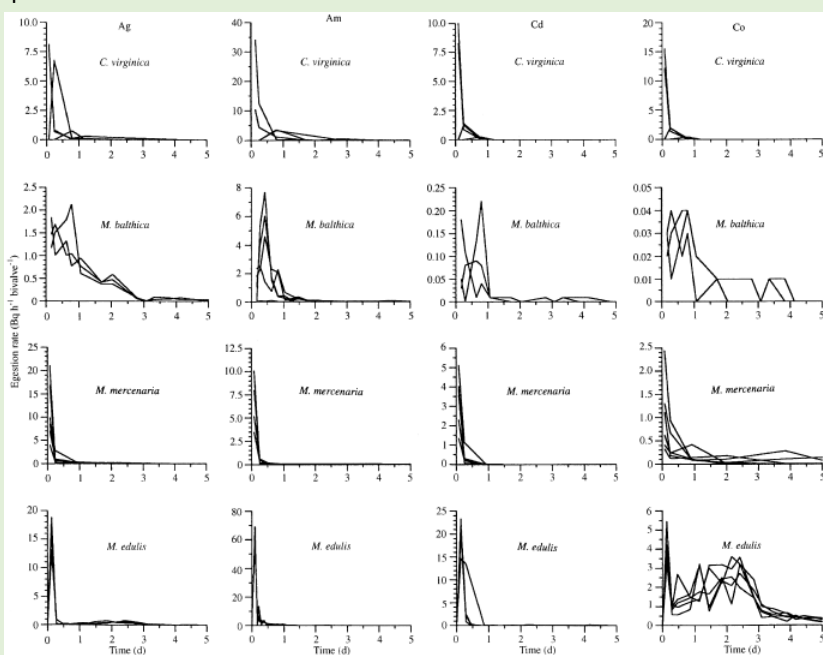


*Crassostrea virginica* (○), *Macoma balthica* (◇), *Mercenaria mercenaria* (□), *Mytilus edulis* (△).

- Comparativa de los valores de AEs (%) en mejillones del presente estudio con otros extraídos de la bibliografía

Species	Element						Source
	Ag	Am	Cd	Co	Se	Zn	
<i>M. edulis</i>	50	3	96	37	75	43	Present study
	8	3	35	22	78	26	Wang et al. (1995)
	17	5	34	38	72	44	Wang and Fisher (1996a)
	19	3	21, 26, 53	27	63, 84	44, 48, 50	Wang and Fisher (1996b)
<i>M. galloprovincialis</i>	15	6	22	9	nd	15	Fisher et al. (1996)

- Velocidades de ingesta de los oligoelementos del alimento radiomarcado por los bivalvos:



- Valores de k y AEs de los trazadores para los distintos tipos de bivalvos alimentados por distintas fuentes

Element, food	<i>C. virginica</i>	<i>M. balthica</i>	<i>M. mercenaria</i>	<i>M. edulis</i>	Element, food	<i>C. virginica</i>	<i>M. balthica</i>	<i>M. mercenaria</i>	<i>Mytilus</i> spp.
<b>Ag</b>					<b>Ag</b>				
<i>Iso</i>	<0.01* (> 70)	0.04 ± 0.003 <sup>b</sup> (17)	0.01 ± 0.0007 (70)	— <sup>c</sup>	<i>Iso</i>	44 ± 7.9 nd	38 ± 1.0* 49 ± 1.1*	35 ± 6.9 22 ± 3.5	13 ± 5.8 22 ± 16
<i>3H</i>	nd	0.09 ± 0.006 <sup>b</sup> (8)	0.02 ± 0.004 (35)	0.04 ± 0.02 (17)	<i>3H</i>	nd	41 ± 11 33 ± 5.5	38 ± 9.3 nd	2.9 ± 0.4 4.0 ± 1.4
<b>Am</b>					<b>Am</b>				
<i>Iso</i>	— <sup>c</sup>	<0.01* (> 70)	0.02 ± 0.002 (35)	— <sup>c</sup>	<i>Iso</i>	11 ± 12 nd	41 ± 11 33 ± 5.5	38 ± 9.3 nd	2.9 ± 0.4 4.0 ± 1.4
<i>3H</i>	nd	0.05 ± 0.01 (14)	nd	— <sup>c</sup>	<i>3H</i>	nd	nd	nd	nd
<b>Cd</b>					<b>Cd</b>				
<i>Iso</i>	<0.01* (> 70)	<0.01* (> 70)	0.01 ± 0.003 (70)	0.05 ± 0.003 (14)	<i>Iso</i>	69 ± 8.6 nd	69 ± 2.3 88 ± 9.9	83 ± 17 66 ± 13	37 ± 5.2 41 ± 27
<i>3H</i>	nd	0.01 ± 0.007 (70)	<0.01* (> 70)	0.02 ± 0.004 (35)	<i>3H</i>	nd	nd	nd	nd
<b>Co</b>					<b>Co</b>				
<i>Iso</i>	0.08 ± 0.004 (9)	0.08 ± 0.02 (9)	0.05 ± 0.004 <sup>b</sup> (14)	0.1 ± 0.02 (7)	<i>Iso</i>	34 ± 10.1 nd	53 ± 0.2 45 ± 4.1	34 ± 4.9* 29 ± 2.4	46 ± 6.7 27 ± 12
<i>3H</i>	nd	0.09 ± 0.02 (8)	0.04 ± 0.02 <sup>b</sup> (17)	0.2 ± 0.02 (3.5)	<i>3H</i>	nd	nd	nd	nd
<b>Se</b>					<b>Se</b>				
<i>Iso</i>	0.07 ± 0.0008 (10)	0.03 ± 0.01 (23)	0.01 ± 0.004 (70)	0.02 ± 0.007 (35)	<i>Iso</i>	70 ± 6.2 nd	78 ± 11 74 ± 7.2	92 ± 1.6 74 ± 7.8	86 ± 1.8 74 ± 7.8
<i>3H</i>	nd	0.03 ± 0.02 (23)	nd	0.05 ± 0.004 (14)	<i>3H</i>	nd	nd	nd	nd
<b>Zn</b>					<b>Zn</b>				
<i>Iso</i>	<0.01* (> 70)	0.04 ± 0.005 (17)	0.01 ± 0.002 (70)	0.07 ± 0.006 (10)	<i>Iso</i>	73 ± 8.2 nd	64 ± 4.8 50 ± 5.1	86 ± 1.3 nd	62 ± 10 39 ± 13
<i>3H</i>	nd	0.04 ± 0.004 (17)	nd	0.05 ± 0.006 (14)	<i>3H</i>	nd	nd	nd	nd

\* Values not significantly different from zero (F-test)

<sup>b</sup> Determined after 6 d depuration

<sup>c</sup> Rate constant omitted because of low assimilation efficiencies

\* Determined after 6 d depuration

Grado de ajuste del modelo

-

Predicciones del modelo

-

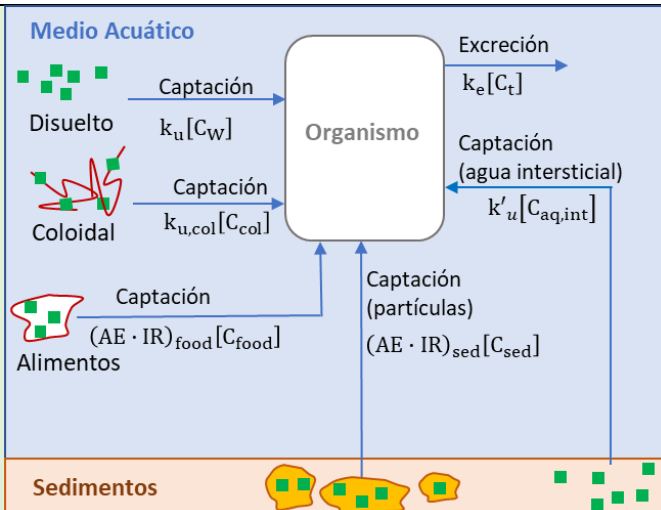
## CONCLUSIONES

Principales conclusiones globales del artículo

- La especie de mejillón *Mytilus edulis* es la más utilizada en el estudio de los fenómenos de bioacumulación de elementos como el Ag, Cd y Zn a través del alimento.
- Los resultados del modelo muestran que la principal fuente de absorción de estos elementos por parte de los organismos es a través del alimento.
- La elevada relación AE:k explica la alta bioacumulación de Cd en *Macoma balthica*. Los procesos geoquímicos en la naturaleza como la formación de metal sulfuro hacen que la disponibilidad de este elemento en el medio se reduzca.
- En el estudio, se eliminan las variables asociadas a las condiciones de exposición y depuración

ASPECTOS GLOBALES	
Referencia	(Wang et al., 1996)
Título	Kinetic determinations of trace element bioaccumulation in the mussel <i>Mytilus edulis</i>
Objetivo	Definir los procesos responsables de la bioacumulación de metales en mejillones diferenciando la procedencia de contaminantes.
Escala del estudio	Laboratorio
¿Qué modelan/estudian?	Ag, Am, Cd, Co. Se y Zn
CONDICIONES DE OPERACIÓN	
Organismo	Mejillón ( <i>Mytilus edulis</i> )
Agua	Oldfield (Long Island, EEUU)
Compartimentos	De 1 a 3
Crema Solar / Compuestos añadidos	Adición de radioisótopos a la comida (Algas): Ag -> 320 nM Am -> 120 nM Cd -> 43 nM Co -> 8,6-17,2 pM Se -> 4,1 nM Zn -> 100 nM
Estimación de entrada de elementos desde la crema al medio	-
Concentración inicial de los elementos modelados en la crema y/o en el agua y/o en la disolución preparada	Concentración inicial 3-5 veces mayor a la normal en aguas no contaminadas Ag -> 0,2-100 µg Cd, Co y Se -> 0,1-10 µg Zn -> 0,5-300 µg Am -> 9,4-247 ng
Luz UV	-
Temperatura	15°C
Tiempo de los experimentos	7 días (Aclimatación) 30 min, 2, 3, 4.5 h o 6 días (Exposición) 4, 7 o 20 días (Depuración)
Otras condiciones	Tamaño de 3-3,5cm Agua filtrada (160µm) Agua agitada cada 10 min
MODELADO MATEMATICO	
Tipo de modelado y mecanismos que contempla: Reacción completa, reacciones de equilibrio, disolución, adsorción, adsorción reactiva....	<p><b>Modelo de bioacumulación:</b> La bioacumulación en función de varios compartimentos puede describirse mediante la siguiente ecuación. (Landrum et al., 1992)</p> $dC/dt = \alpha_w \times FR \times C_w + \sum_{i=1}^n (AE \times IR \times C_i) - (k_e + g) \times C \quad (1)$ <p>Donde C es la concentración del elemento estudiado, t es el tiempo de exposición, <math>\alpha_w</math> es la eficiencia de absorción de la fase disuelta, FR la tasa de filtrado del mejillón, <math>C_w</math> la concentración de elemento disuelto, AE es la eficiencia de asimilación, IR la tasa de ingesta, <math>C_i</math> la concentración de elemento disuelto ingerido y g la tasa de crecimiento.</p> <p>En caso de condiciones de estado estacionario, la ec.1 se transforma en:</p> $C_{ss} = \frac{\alpha_w \times FR \times C_w + \sum_{j=1}^n (AE \times IR \times C_i)}{k_e + g}$

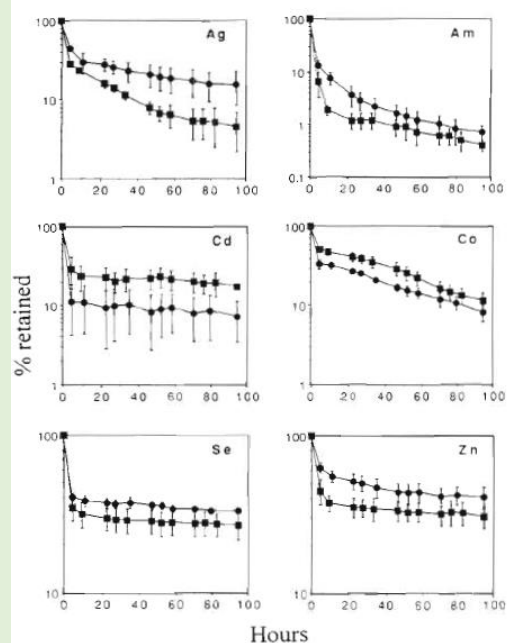
**Esquema de los procesos propuestos por el modelo**



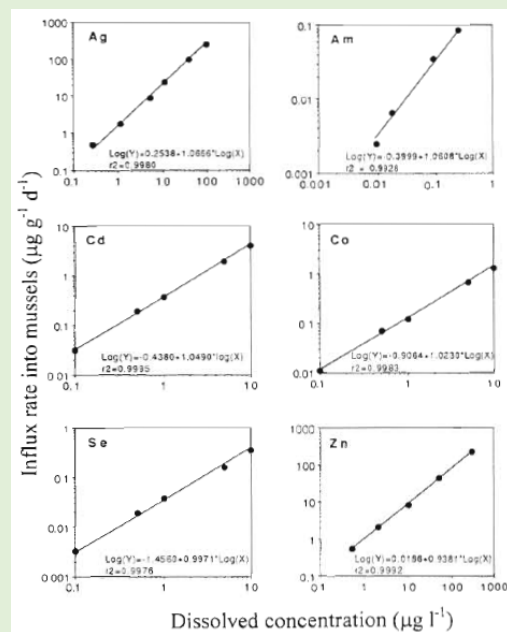
**RESULTADOS OBTENIDOS**

**Resultados**

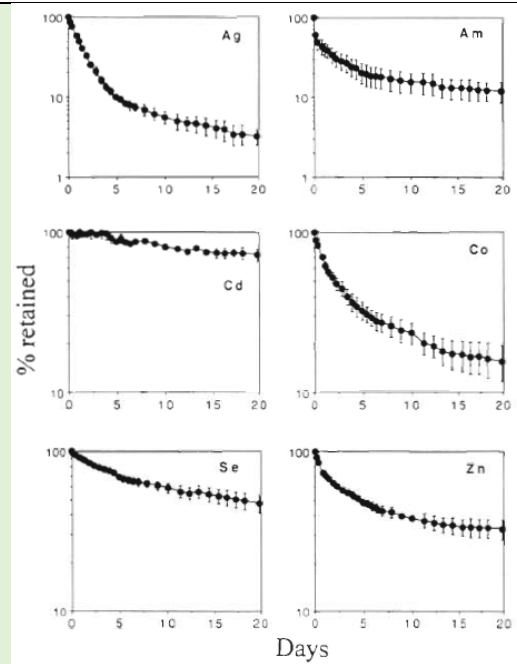
- Retención de oligoelementos a los 4 días de depuración tras la ingesta del alimento radiomarcado a distintas concentraciones de clorofila (chl)



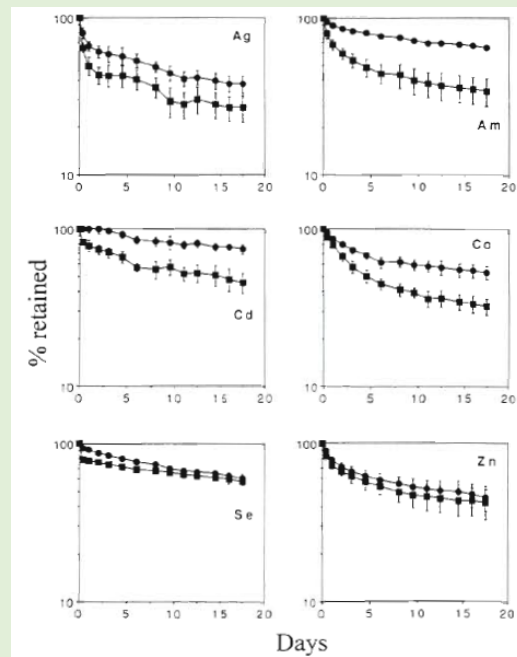
- Tasas de afluencia en función de las concentraciones en la fase disuelta



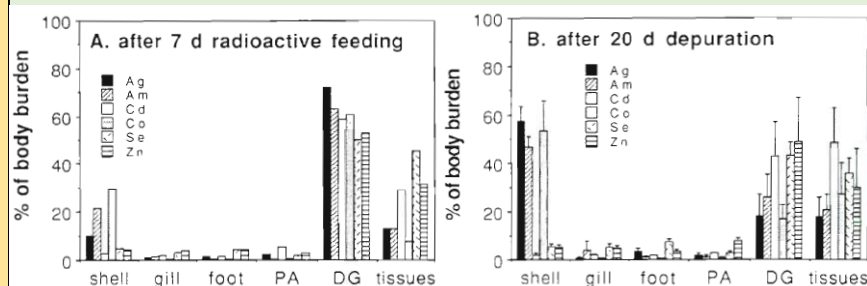
- Retención de oligoelementos a los 7 días tras la ingesta de alimentos radiomarcado



- Retención de oligoelementos tras 12h (▪) o 6 días (●) de exposición a la fase disuelta.



- Distribución en los distintos tejidos del mejillón tras:  
(A) -> 7 días de exposición  
(B) -> 20 días de depuración



Grado de ajuste del modelo	- Eficiencias de asimilación (AEs) y $k_{us}$			
	Element	March 4 Chl a, 17.2 $\mu\text{g l}^{-1}$	March 11 Chl a, 11.7 $\mu\text{g l}^{-1}$	
			$k_u$ range ( $\text{l g}^{-1} \text{d}^{-1}$ )	
	$^{110\text{m}}\text{Ag}$	$17.6 \pm 6.8$	$5.4 \pm 2.3$	
	$^{241}\text{Am}$	$1.0 \pm 0.4$	$0.6 \pm 0.2$	1.595–2.018
	$^{109}\text{Cd}$	$8.0 \pm 4.5$	$20.1 \pm 5.6$	0.337–0.470
	$^{57}\text{Co}$	$11.9 \pm 2.5$	$16.2 \pm 3.6$	0.346–0.384
	$^{75}\text{Se}$	$33.9 \pm 1.2$	$27.5 \pm 4.8$	0.113–0.136
	$^{65}\text{Zn}$	$41.1 \pm 5.6$	$31.9 \pm 5.1$	0.032–0.039
				0.963–1.131
Predicciones del modelo	-			
CONCLUSIONES				
Principales conclusiones globales del artículo	<ul style="list-style-type: none"><li>- Las eficiencias de asimilación (AE) a través del alimento no se pueden generalizar siendo distintas en todos los sistemas naturales</li><li>- La exposición a corto plazo proporciona una mejor estimación de las tasas de afluencia sin que influya la salida siendo adecuadas para el modelo cinético.</li><li>- El modelo cinético permite una evaluación de los efectos de los factores biológicos en la acumulación de estos metales pudiendo predecir con precisión los parámetros identificados en el modelo.</li></ul>			